



TITLE:

熔融塩電解法による塩化水素から
の塩素の回収に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

伊藤, 靖彦

CITATION:

伊藤, 靖彦. 熔融塩電解法による塩化水素からの塩素の回収に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k865>

RIGHT:

熔融塩電解法による塩化水素からの 塩素の回収に関する研究

伊 藤 靖 彦

溶融塩電解法による塩化水素からの 塩素の回収に関する研究

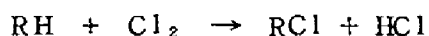
目 次

緒 論	2
第1編 塩化水素の塩化物溶融塩中での直接電解法	9
第1章 緒 言	9
第2章 熱 力 学 的 考 察	10
第3章 本 法 の 可 能 性	12
第4章 電 解 浴 の 検 討	26
第5章 陰極および陽極の挙動	38
第6章 陰極での二、三の現象	50
第7章 触 媒 の 影 響 ^{効果}	65
第8章 工 業 化 へ の 試 み	72
第9章 総 括	83
第2編 液体金属陰極法による塩化水素の間接電解法	87
第1章 緒 言	87
第2章 熱 力 学 的 考 察	89
第3章 本 方 法 の 可 能 性	92
第4章 各種液体金属陰極の検討	101
第5章 工 業 化 へ の 試 み	111
第6章 反応塔を用いる電解法の検討	122
第7章 本方法と他方法との比較	130
第8章 総 括	132
第3編 総括ならびに結論	134
謝 辞	138

緒

論

塩素を用いる有機化学工業の急速な発展につれて、副生する塩酸の量も増加の一途をたどりつつある。



なる置換塩素化反応で副生される塩酸の量は莫大なものになり、アメリカではすでに、

表 1. 塩酸生産量の推移

アメリカ (単位 100%換算ショート t)

年 次	合 成	副 生	ルブラン法	合 計	副生塩酸 占有率(%)
1955	160.051	517.092	161.106	838.249	61.7
56	181.559	575.319	149.470	906.348	63.5
57	182.375	595.750	138.956	917.081	65.0
58	162.282	556.704	107.036	826.022	67.5
59	165.751	690.155	100.008	955.914	72.2
60	154.073	767.908	92.295	1,014.276	76.0
61	118.039	705.835	87.073	910.967	77.5
62	144.053	802.233	105.830	1,052.116	76.2

日本 (単位 100%換算 t)

年 次	合 成			副 生	合 計	副生塩酸 占有率(%)
	液	ガ ス*	小 計			
1955	74.392	20.138	94.530	3.507	98.037	3.6
56	93.597	32.035	125.632	4.508	130.140	3.5
57	98.313	61.227	159.540	4.764	164.304	2.9
58	93.907	57.220	151.127	5.258	156.385	3.4
59	110.817	97.686	208.503	7.551	216.054	3.5
60	134.158	141.125	275.283	12.436	287.719	4.3
61	147.165	178.103	325.268	18.625	343.893	5.4
62	162.318	178.208	340.526	22.715	363.241	6.3
63	166.774	207.079	373.853	44.846	418.699	10.7
64	189.858	265.388	455.246	45.080	500.326	9.0

* ガス生産量は塩酸ガス用塩素ガス÷1 (原単位) とみなした。

表1に示すように、全塩酸生産量の76%にも達している。

わが国では現在のところ、9%と少ないが、今後急激な増加が予想される。すなわち、大量の塩酸を副生する工業的反応が表2に示すように多岐にわたっているのに対し、現在ないし将来において大量の塩酸を使用する工業的反応は表3に示すようにかぎられた範囲に

表2. 大量の塩酸を副生する工業的反応

反 応	製 品 名	製品t当り塩酸 (100%) 理論副生 量 kg
メタンの塩素化 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$ $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$	塩化メチル 塩化メチレン クロロホルム 四塩化炭素	723 859 891 948
プロピレンの塩素化 $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ $2\text{C}_3\text{H}_6 + 12\text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{C}_2\text{Cl}_4 + 12\text{HCl}$	塩化アリル パークロルエチレン	477 880
ペンタンの塩素化 $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_5\text{H}_{12} + 9\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{Cl}_6 + 12\text{HCl}$	塩化アミル ヘキサクロルベンクロ ペンダジエン	333 1604
ジクロルエタンの分解 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	塩化ビニル	584
テトラクロルエタンの分解 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{HCl}$	トリクロルエチレン	278
ベンゼンの塩素化 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	モノクロルベンゼン ジクロルベンゼン	324 497
トルエンの塩素化 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	塩化ベンジル	289
フェノールの塩素化 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH} + 5\text{HCl}$	PCP (ペンタクロロフェノール)	585
酢酸の塩素化 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$	モノクロル酢酸	386
TDIの製造 $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2 + 2\text{COC}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{NCO})_2 + 4\text{HCl}$	TDI (トルエン ジイソシアネート)	839

表3. 大量の塩酸を使用する工業的反応

反 応	製 品 名	製品 t 当 りの塩酸 (100%) 理論使用 量 kg
アセチレンへの附加 $C_2H_2 + HCl \rightarrow C_2H_3Cl$	塩化ビニル	584
シビニルアセチレンへの附加 $C_4H_4 + HCl \rightarrow C_4H_5Cl$	クロロブレン	412
メタノールへの附加 $CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$	塩化メチル	23
エチレンへの附加 $C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl$	塩化エチル	566

とどまっております、今後このまゝ表2.に示すような大量の塩酸を副生する工業的反応が発展していった場合、表3.に示すような大量に塩酸を使用する工業的反応によほどの発展がないかぎり、副生塩酸の需給のバランスは大きくくずれてくる。

このことは、経済的な観点から重要な問題であるのは勿論のこと、多量の副生塩酸を廃棄することは公害の面からも許されない。

従って、副生塩酸をいかに有効に利用、消費していくかという問題を、塩素工業発展のために、真剣に検討しなければならない。

このような要望に対処して最近開発されつゝある副生塩酸の用途としては次のようなものが挙げられる。

(1) 塩酸から塩素の回収

副生塩酸の利用法のうちで、塩素を回収する方法についての開発研究が、現在もっとも多くなされている。

現在、世界的に塩素とカセイソーダの需要不均衡の現象があらわれており、これを是正するためにも、有機合成化学において多量に副生する塩酸から塩素を回収する方法が各国で種々工業化されつゝある。

その主な方法に、塩化水素と酸素の反応を利用して塩素を得るDeacon法⁽¹⁾、電気分解により塩素を得る電解法などがある。

(2) 塩素化に塩酸の利用

有機化合物の塩素化に際して、塩素を直接用いないで塩酸を利用する方法である。現在の二方法が注目されている。

その一つはオキシ塩素化、他の一つは、塩酸の直接付加の方法である。

(3) 金属の洗浄への利用

金属のスケールを除去するのに塩酸が用いられる。

(4) 鉱石処理への利用

低品位の鉄鉱石から塩酸により鉄を抽出し高品位の鉄粉を製造する新しい方法が開発されている。また、マンガンの原鉱から金属マンガンを回収するために副生塩酸を利用する方法がある。この方法では、塩酸によって抽出された塩化マンガン溶液を電解してマンガンを生産している。

(5) 肥料への応用

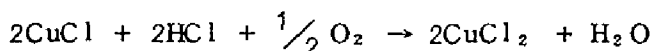
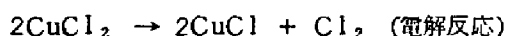
塩酸によりリン酸を製造する方法が Isral Mining Industries (I.M.I) で開発され、わが国でも工業化されている。

以上種々の塩酸の利用法を挙げたが、これらのうち、Deacon法、電解法等により副生塩酸から塩素を回収して使用する方法や、塩酸を直接オキシ塩素化に使用する方法は、経済的、技術的に問題が多く、ようやく工業化の途についたばかりであり、現在ではほとんどすべての副生塩酸はそのままの形で種々の用途に使用されている。

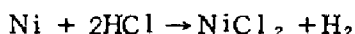
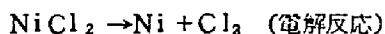
そこで、著者は、上述のような塩酸の利用法のうち、電解法によって副生塩酸から塩素を回収する方法に着目し、現在までに考案されている種々の方法を検討し、さらにすすんで、これらの電解法の種々の難点を解決する、全く新しい型式の電解法の開発に成功した。

まず、現在までに考案され、開発されつつある、電解法によって副生塩酸から塩素を回収する主な方法について概観してみよう。

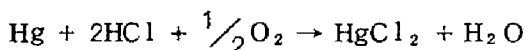
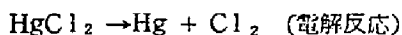
アメリカ、アラバマ州のMonsanto Chem. Co. でのde Nora式電解槽⁽²⁾、あるいは西ドイツ、Höchst社の、いわゆるUhde槽⁽³⁾などに代表される塩酸の直接電解法が良く知られている。また、槽電圧の低下をはかるために、電気化学反応と化学反応とを組合せた間接電解法が考えられている。これらの方法には、



なる一連の反応により塩素を回収するWastovaco法⁽⁴⁾,



なる一連の反応によるSchroeder法⁽⁵⁾



なる一連の反応によるHöchst法⁽⁶⁾などがある。

さらには、もっとも新しい方法として、Wastovaco法と同様の反応型式ではあるが第2段の反応を、電解槽中に酸素を吹き込むことによって第1段の反応と同一電解槽中で行なわせる方法が、山川、日根、吉沢らにより開発されている。⁽⁷⁾ この方法は酸化電解法とよばれ、現在多くの関心がよせられている。

これら従来の方法は、いずれも電解液として塩化水素の水溶液を用いており、理論的、実際の面において数多くの難点を含んでいる。すなわち、副反応としての、水酸イオンの放電による陽極の腐食、陽極生成ガスが湿気をおびているための装置材料の腐食、陽極生成ガス精製の必要性、電極反応速度が小さく、過電圧が大きくなり、また、限界電流密度も比較的小さい、等々、水溶液を用いた系においては宿命的に避け得ない数多くの難点を含んでいる。

これらの難点を解決する手段として、著者は電解浴に熔融塩を用い、水溶液系よりも高温な領域で電解を行なう、新しい型式の塩化水素電解法を考案し、研究、開発を行った。

一般に、無機熔融塩に対する塩化水素の溶解度はきわめて小さく、ほとんど溶解しないといわれている。そこで、燃料電池の型式を応用して、ガス拡散型多孔性電極を用い、陰極に直接塩化水素ガスを供給しながら電解を行なう方法を考案した。この方法について、第1編にくわしく論ずることとする。また、一方では、金属と塩化水素ガスの反応性を利用して $\text{Me} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$ (Me: 金属) なる反応式に従って生成した MeCl_2 を電解することにより塩素を得、金属は循環使用するという方法を考案した。この方法については第2編に詳論する。

従来の分類に従えば、前者は直接電解法の一つ、後者は間接電解法の一つといえよう。

これらの方法によって陰極から水素、陽極から塩素を得る方法は、水溶液系での場合に比べて、高温のために反応速度がいちじるしく大きくなることは勿論のこと、さらに、陽極反応として副反応が存在しないため、生成塩素は乾燥してきわめて純粋な状態で得ら

れるので、陽極、装置材料の腐食が非常に少なく、ガス精製の必要がない、など、多くの利点をも有している。

さらに、熔融塩中で塩化水素ガスをガス状で直接電解する方法では、水溶液系での場合に比して分解電圧が小さいという、また、金属との反応を経る間接電解法の場合には、理論分解電圧は若干高くなるが隔膜の必要がないという、それぞれ大きな特長を有している。

それぞれの方法について基礎研究を行なった結果、いずれの方法についても工業化への可能性を見出したので、工業化への第一段階として、ベンチスケールの小規模電解槽を製作、運転し、その作動特性についてくわしく検討した。それらの結果も各編において記載した。それぞれの結果は、工場規模での開発研究に対する重要な基礎資料となるものと信ずる。

(文 献)

- (1) H. Deacon, U.S Patent 85370 (1868)
- (2) Oronizo de Nora, Impianti Elettrochimichi, Milano Italy (1956)
- (3) Catalogue, Uhde HCl Cell, distributed at the Achema (1964)
- (4) F.S.Low, U.S.Patent 2468766 (1949)
- (5) D.W.Schroeder, Ind.Eng.Chem, Progress Design Development, 1, 141 (1962)
- (6) W.Teske u. H.Hölemann, Z. Electrochem., 66 787 (1962)
- (7) 山川宏二, 日根文男, 吉沢四郎 ソーダと塩素 17, 89~99 (1966)

他に一般的な参考文献として、

- 岡屋多津郎 ソーダと塩素 15 No.8~No.12 (1964)
16 No.1~No.11 (1965)
17 No.1~No. 9 (1966)
18 No.1 (1967)

貝洲 淳 ソーダと塩素 13 (No. 9) 399~412 (1962)

大角 泰章 ソーダと塩素 12 53~ 70 (1961)

13 274~286 (1962)

14 397~415 (1963)

吉沢 四郎 ソーダ工業技術研究会資料 (昭和40年 9月)

第1編 塩化水素の塩化物溶融塩中での 直接電解法

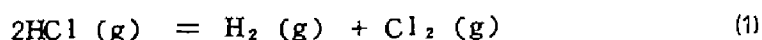
第1章 緒 言

電解浴に溶融塩を用い、水溶液系よりも高温域で塩化水素を電解して、陰極から水素、陽極から塩素を得るという、新しい型式の塩化水素電解法を考案し、系統的な検討を加えた結果、電流効率、電圧収支、電解装置の寿命などの種々のデータから、本方法が既存の他方法と比較して非常に有利であることを確認した。

さらに、本方法の工業化への第一段階として、ベンチスケールの小規模電解槽を製作、運転し、その作動特性についてくわしく検討し、次なる段階への基礎資料を得た。

以下、第2章から第9章にわたって述べていきたい。

第2章 熱力学的考察



なる反応式で示される，塩化水素の水素と塩素への分解反応は，自由エネルギーの増大をとまうため，この分解反応を進行させるためには，なんらかの形で外部よりエネルギーを供給しなければならない。この反応は，



なる両極反応を経由する電気化学反応，すなわち電解反応によっても進行させることができる。

自由エネルギーの変化量 (ΔF) と理論分解電圧 (E) との間には

$$-\Delta F = 2Fr \cdot E \quad (Fr : \text{ファラデー定数})$$

なる関係式が成立する。

種々の環境での熱力学的数値をもちいて塩化水素の理論分解電圧を計算すれば，表 2-1 のようになる。

表 2-1 塩化水素の理論分解電圧

温 度 (°C)	理論分解電圧 (volts)
	$\text{HCl (g)} = \frac{1}{2}\text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \text{ (g)}$
25	0.98
100	0.99
250	1.00
500	1.03
750	1.05
1,000	1.08

塩酸の理論分解電圧 (25 °C)

塩 酸 濃 度 (N)	理論分解電圧 (volts)
	$\text{HCl (aq)} = \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)}$
0.1	1. 4 8
1.0	1. 3 6
5.0	1. 2 9

参考のために、塩酸水溶液の理論分解電圧もあわせて示すが、この場合は、水和エネルギーの分だけ大きな値をとっており、この点から考えても、水溶液を用いた既存の他方法に比べて、熔融塩を電解浴として用いた本方法の有利なことがわかる。

第3章 本方法の可能性

一般に、無機熔融塩に対する塩化水素の溶解度はきわめて小さく、ほとんど溶解しないといわれている。このような系で気体が電極反応を受けやすくするためには、気体—固体（電極）—液体が接する、いわゆる三相界面の領域を増大させることが必要である。

このような観点から、著者は、気体を用いた燃料電池の型式を応用して、多孔性の電極中に一方の側から塩化水素ガスを供給して、他方の側を電解液に浸漬して陰極とする、図3-1に示すような、いわゆるガス拡散型電極を用いることにした。

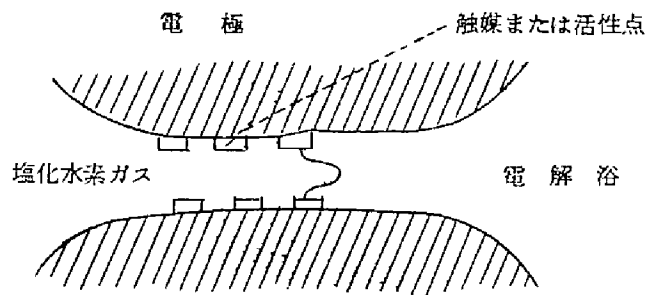


図3-1 三相界面の概念図

表3-1 塩化水素、塩化リチウムおよび塩化カリウムの理論分解電圧 (volts)

温度 (°C)	HCl (気体)	LiCl	KCl
25	0.98	—	—
100	0.99	—	—
250	1.00	—	—
450	1.02	3.68	3.81
500	1.03	3.65	3.76
600	1.04	3.57	3.66
800	1.06	3.46	3.44
1000	1.08	3.35	3.16

電解浴として用いる熔融塩には、熱的に安定であること、分解電圧が塩化水素のそれに比して大きいこと、電導度が高く、粘度が低いこと、融点が比較的低温で電解操作の容易なこと、電解槽の腐食性が小さいこと、陽極反応として塩素発生反応以外の副反応が存在しないこと、などの諸点が要求される。

これらの諸点を満足するものとして、塩化リチウム—塩化カリウム混合熔融塩を用いることにした。

参考のために種々の温度における塩化水素、塩化リチウムおよび塩化カリウムの理論分解電圧を表 3-1 に示す。

第1節 塩化水素ガスの被還元性

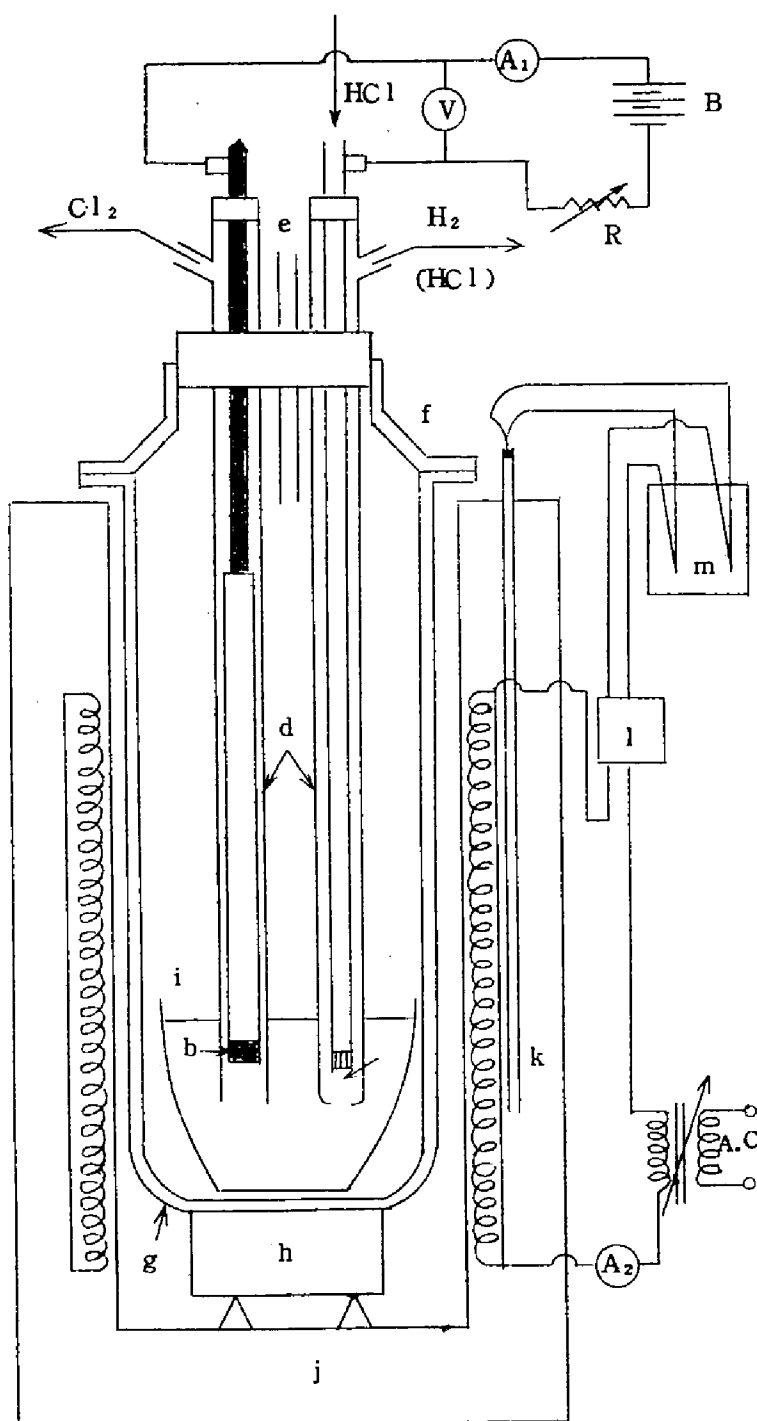
熔融塩化物中での塩化水素の被還元性については、白金微小電極を用いたポーラログラフ的研究により、二、三の報告がなされており⁽¹⁾⁽²⁾白金上での被還元性がみとめられているが、これらの場合には還元電流そのものの値がきわめて小さく、また、高価な白金を用いるため、実際面への適用については結論を下すことはできない。

そこで著者は、電極として、ガス拡散型多孔性炭素電極を用い、このような系で実際に塩化水素が被還元性を持つかどうか、また、工業的規模での反応として利用できるかどうかについて、電解電流—電圧曲線を中心として検討を加えた。

(a) 実験方法

図 3-2 に示すような実験用電解槽を組立て、アルゴン気流中で炉の温度を所定の温度に上昇させて後、浴に電極を浸漬した。電極に塩化水素を導入後、所定の電流で電解を行い、電圧の定常値を記録した。電流値を次第に増加させて電流—電圧関係を求めた。なお、導管および電解浴のオーム損による電圧損失を、シンクロスコープを用い、過渡現象を観測することにより求めて補正を加え、正味の電解電圧を求めた。電解浴には、塩化リチウム (58 mol %)—塩化カリウム (42 mol %) 混合浴 (組成は共融混合物に近く、融点約 352 °C) を使用し、炉の温度は 450 °C に保った。

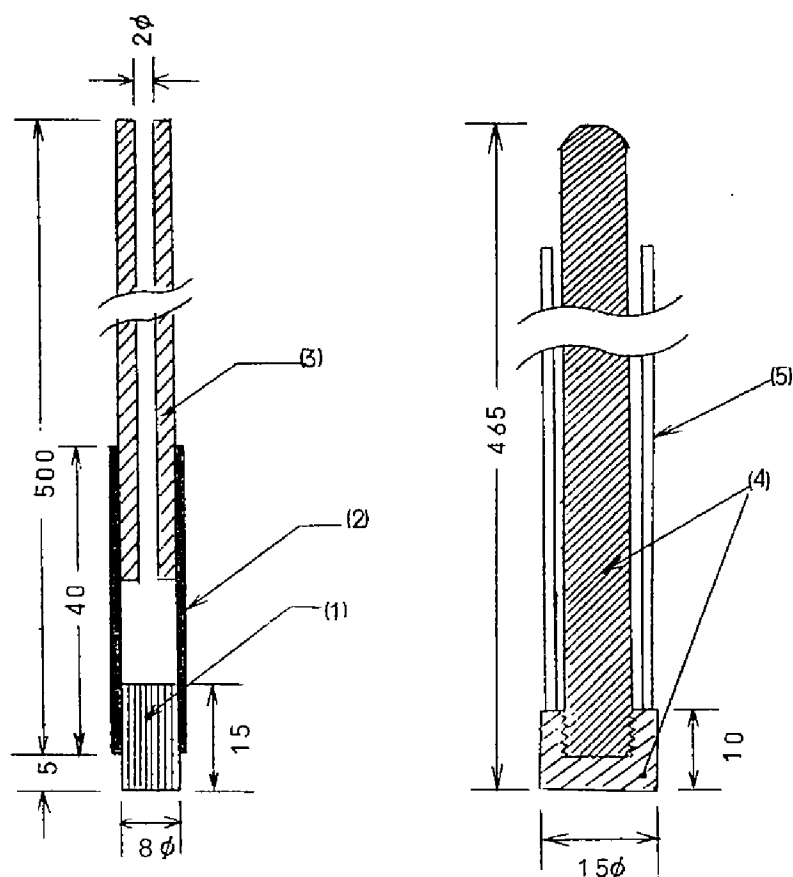
陰極には図 3-3 のように多孔性炭素 (日本カーボン製口過板用多孔性炭素 P-140、孔の平均径 60 μ 、気孔率 50 %) を炭素質導管の先端にとりつけたもの、および比較のため



- a 多孔性炭素陰極
- b 黒鉛陽極
- c 電解浴
- d バイレックス製ホルダー
- e 磁製排気管
- f バイレックス製キャップ
- g バイレックス製容器
- h 耐熱レンガ
- i バイレックス製ルツボ
- j 電気炉
- k 熱電対
- l 自動温度調節器
- m 熱電対冷接点

V 電位差計
 A₁ 直流電流計
 B 蓄電池
 R 抵抗
 A₂ 交流電流計

図3-2 実験用電解槽



- (1) 多孔性炭素極 (2) 炭素質継手 (3) 炭素質導管 (4) 黒鉛
(5) 磁製絶縁保護管

図3-3 電極見取図 (単位:mm)

めに平滑白金板を用い、陽極には図3-3(右)に示すような黒鉛を使用した。

塩化水素は、炭素質導管を通して多孔性電極中を拡散させ、電解浴の方へ吹き出させる方式により供給した。また、平滑白金板電極を用いた場合は、電解浴に直接塩化水素を吹込む方式を採った。塩化水素の供給速度は、 $100\text{ml}/\text{min}$ 程度に保った。

また、陽極で発生する塩素と、陰極で発生する水素の混合を防ぐために、図中に示したようなバイレックスガラス製ホルダーを使用した。電気炉にはのぞき窓を設けて、電解中

の電解槽の状態を克明に観察できるようにした。

(b) 結果および考察

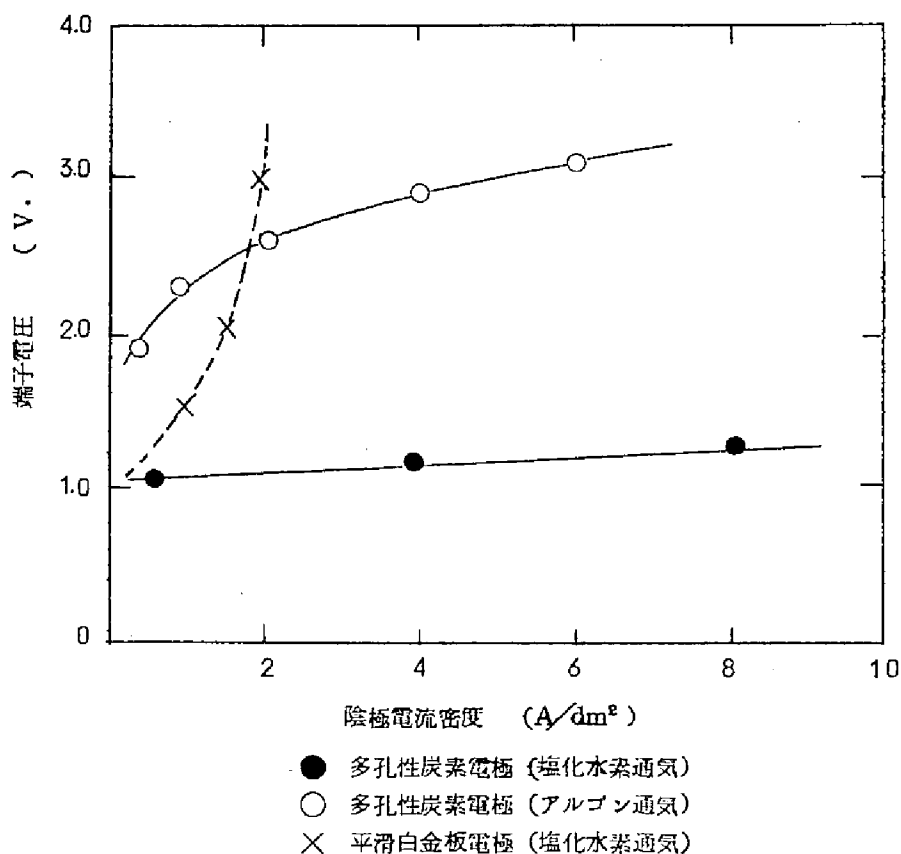


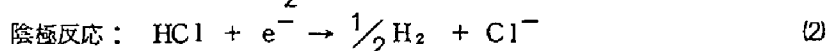
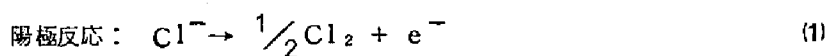
図3-4 種々の条件下での、電流密度と端子電圧との関係

図3-4から明らかなように、多孔性炭素電極を用いた場合にも還元反応がかなりの高電流密度領域で起っていることがわかる。また、この図から、ガス拡散型多孔性炭素電極を用いた場合には、平滑白金板電極を用いた場合に比べて格段に反応速度が大きく、従って工業的に塩化水素の陰極還元を行なう場合にはガス拡散型電極を用いることの是非必要であることがわかる。電解浴は20時間の連続運転においても、損失その他の変化はほとんどみられなかった。

第2節 電 流 効 率

陽極，陰極での電極反応生成物を，陽極側では，その特臭およびガスクロマトグラフィー（カラム：Hexadecane-Celite，キャリアガス：He，流速；30ml/min，カラム温度：室温）から，塩素と判定，また，陰極側では，点火試験およびガスクロマトグラフィー（カラム：Hexadecane-Celite，キャリアガス：N₂，流速；20ml/min，カラム温度；室温）から水素と判定し，これら両極反応生成物の生成電流効率を求めた。

計算の基準としては



なる反応式を採用した。

(a) 陽極発生ガスの分析

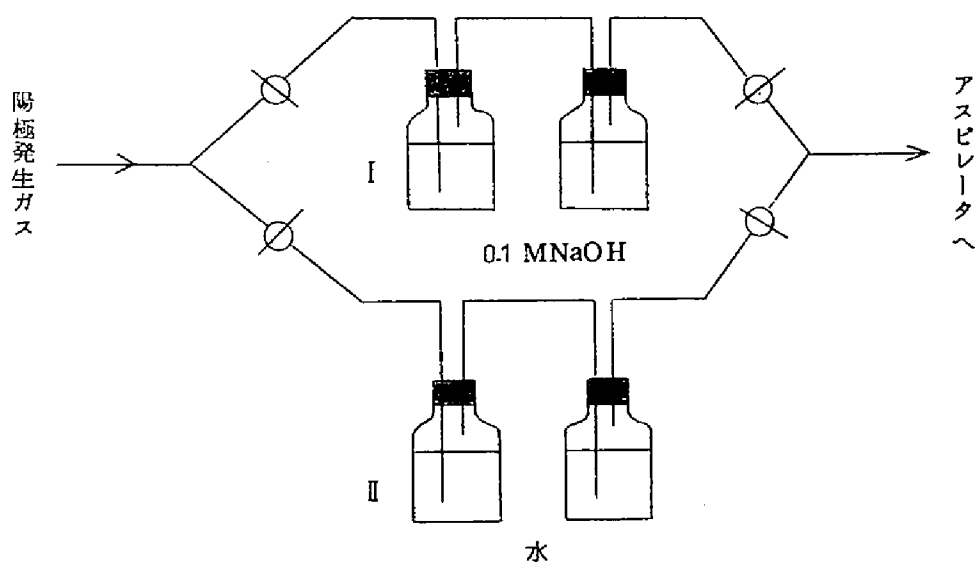
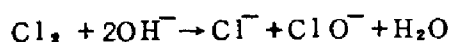


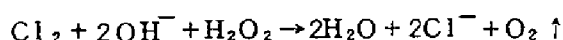
図3-5 塩素捕集装置

陽極から発生する塩素はアスピレータで（電解槽中の液面に注意しながら）図3-5に示したような装置を用いて弱く吸引し、Ⅱの水を入れたビンを通過させておき、測定時にはコックを切替えて、Ⅰの0.1M-NaOH水溶液を入れたビンで一定時間吸収させる。ここでは塩素ガスは



なる反応で、 Cl^- と ClO^- になって溶解するが、 ClO^- を Cl^- に分解するために、この吸収液に30%過酸化水素水を一定量加えて、30分間煮沸した。

全反応としては従って、



となる。

次に、この溶液は冷却後、フェノールフタレンを指示薬として、希硝酸を用いて中和し、さらに、0.1N-AgNO₃でクロム酸カリウムを指示薬として滴定し、溶液中の Cl^- の量を定量した。

(b) 陰極発生ガスの分析

陰極からは電解生成物の水素と未反応の塩化水素が得られるが、この混合ガスを約1.0M-NaOH水溶液に吸収させ、未反応塩化水素を除いた気体の体積を測定し、この値に1.0M-NaOH水溶液の平衡蒸気圧などの補正を加えて、水素発生量とした。

(c) 結果および考察

陽極および陰極での電流効率を図3-6および図3-7に示す。

図から明らかなように、比較的低い電流密度では、陽極で塩素が、陰極で水素が、それぞれ100%に近い電流効率で発生していることがわかる。

また、高電流密度になっても、塩素および水素発生の電流効率には大きな低下はみとめられなかった。

若干みられる低下の原因としては、生成した塩素および水素の電解槽内での再結合反応も考えられるが、装置上の不備によるガス漏れとも考えられる。

事実、装置の改良の結果、最近ではさらに高い効率が得られるようになってきている。

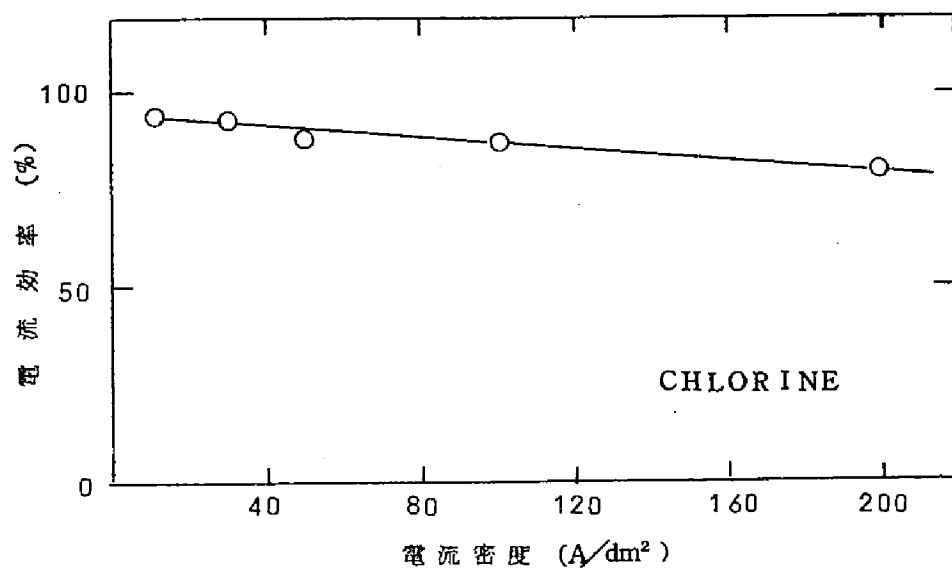


図 3-6 塩素発生電流効率と電流密度の関係

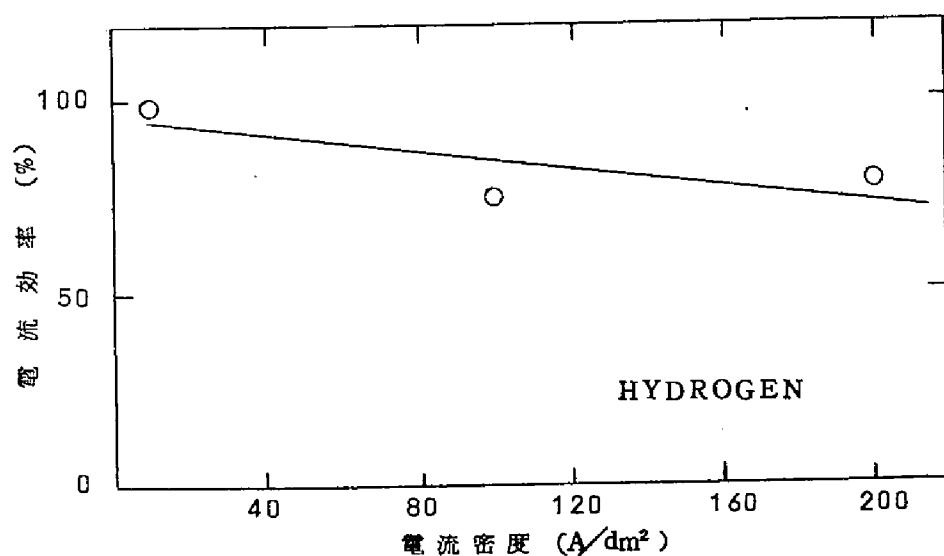


図 3-7 水素発生電流効率と電流密度の関係

第2節 塩化水素の変換率

現段階においては、電極の構造などの都合もあって、塩化水素の供給速度と電解電流の間の関係を1:1に保つことはきわめて困難である。過剰の塩化水素ガスを供給しながら電解を行なわざるを得ない。

塩化水素ガスの供給速度と実際に電解によって消費された塩化水素ガスの比から塩化水素の変換率を求めると表3-2のようになる。

表3-2 塩化水素の変換率の算出

電 流 密 度 (A/dm ²)	供 給 HCl 量 (ml/min)	水 素 発 生 量	変 換 率 (%)
10	100	365 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	1.5
100	100	580 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	11.6
200	100	1200 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	24.0

塩化水素ガスの供給速度は電解電流密度の大小によらず一定とせざるを得なかった。炭素質導管のち密なものが得られず、一般の燃料電池で用いられているような平均孔径の小さい、効率のよい電極を用いることができなかったためである。

従って、大電流密度になるほど変換率は当然向上しているとはいえ、24%程度の値しか得られていない。

まだまだ、ガスの吹込み方式や炭素質導管、電極構造などを改良することによって変換率をさらに向上させていく努力は必要であろう。

第4節 電 圧 収 支

工業電解操作の中で、電解工程に焦点をしばって考えた場合、もっとも重要なものは電解槽の性能であろう。このような観点から本研究で用いた実験用電解槽を検討してみると、その槽電圧はかなり高いものとなる。ここで、槽電圧を低下させるための考察をすすめるにあたり、まず電圧収支を求めることが先決問題であると思われる。槽電圧は大別して、

理論分解電圧，過電圧，オーム損などから成立っていると考えられるが，ここでは主としてオーム損の内訳を詳細に測定し，オーム損に起因する電圧が全体の槽電圧に対してどのような割合を占めるかを検討した。

4-1 実験方法

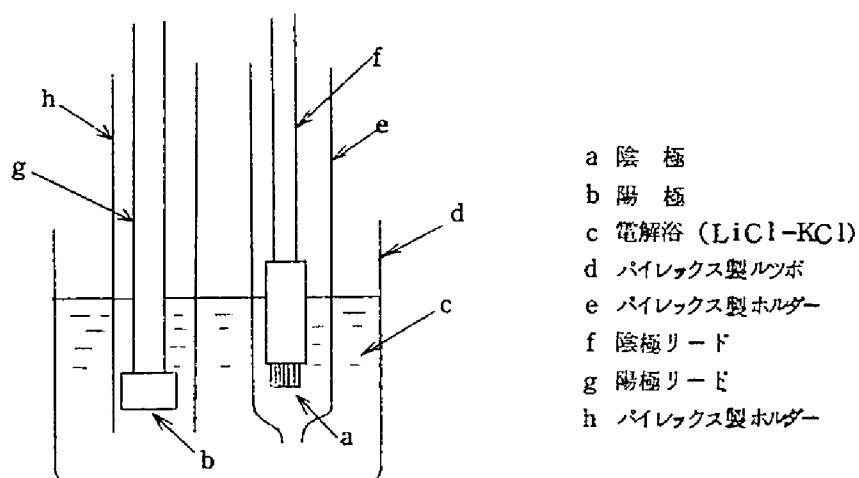


図3-8 電解槽下部断面図

電解槽は，図3-8に示すような構造のものを使用し，電解の方法は従来の通りである。

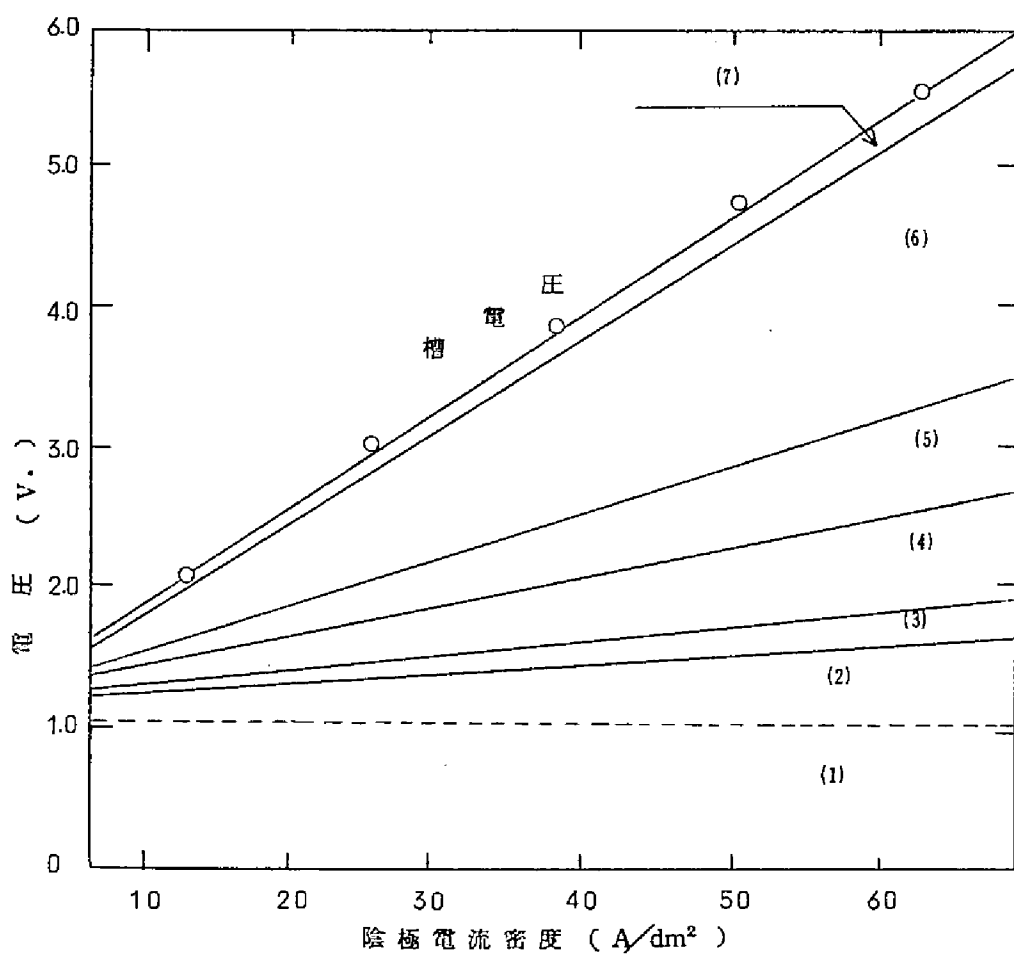
電解槽各部の電気抵抗の測定には，柳本電気伝導測定装置MY-7型を使用した。

4-2 結果および考察

表3-3 電解槽各部の抵抗

No.	電 解 槽 構 成 部 分	測定抵抗値 (ohm)
1	陽 極 + リード部分	0.10
2	陰 極 + リード部分	0.90
3	陽 極 ホ ル ダ ー	0.68
4	陰 極 ホ ル ダ ー	2.22
5	電解浴本体 その他	0.10
	全 抵 抗	4.00

電解槽各部の抵抗の測定結果を表3-3に示す。表から明らかなように、陽極および陰極をそれぞれ隔離しているホルダー部分の抵抗が大きい。また、電極リード部分の抵抗もかなり大きい。これらの抵抗にくらべて、電解浴本体その他の抵抗はきわめて小さいことがわかる。



- | | | |
|-------------|---------------|--------|
| (1) 理論分解電圧 | (3) 陽極＋リード部分 | } オーム損 |
| (2) 両極での過電圧 | (4) 陰極＋リード部分 | |
| | (5) 陽極ホルダー部 | |
| | (6) 陰極ホルダー部 | |
| | (7) 電解浴本体、その他 | |

図3-9 電解槽作動時における電圧収支

陰極での主反応が塩化水素の直接還元反応であるような電流密度の領域で、上記抵抗測定結果にもとづき、電圧収支を模式的に示したのが図3-9である。オーム損の占める割合が非常に大きい、今後本方法の中規模実験にまで発展させた場合、陰極リード部分の抵抗は陽極リード部分の抵抗とほぼ同程度にすることが可能であり、また、ホルダーの代りに隔膜（あるいはスカート）を用いたり、極間距離をせばめることによって、槽電圧はかなり低下させ得るものと思われる。

第5節 本方法と他方法との比較

以上に述べてきた方法による実験結果と既存の他方法との比較を、参考のために表3-4および図3-10に示した。

今後、規模を大きくした場合の実験結果をまたねばならないが、実験室規模の段階では端子電圧の点から考えてかなり有望であることがわかる。

高電流密度で電解槽を運転する場合にとくに有望であり、本方法の特徴が顕著に発揮できることがわかる。

すでに京都大学で山川、日根、吉沢らにより検討されている酸化電解法⁽³⁾と本方法とを比較してみよう。酸化電解法では40～50 A/dm² 程度までのデータしか公表されてい

表3-4 本方法と他方法との比較

方 法	電流密度 (A/dm ²)	端 子 電 圧 (V)
本 方 法	1 0.0	1.4 4
	4 0.0	1.7 0
	8 0.0	1.8 4
	2 0 0.0	2.3 0
酸 化 電 解 法 (京 大 法)	1 0.0	0.8 5
	4 0.0	1.0 6
de Nora 槽	2 0.0	1.8 0
Schröder 法	3.0	1.7
Wastovaco 法	4 4.0	1.8

但し Schröder 法および Wastovaco 法は、全槽電圧の値である。

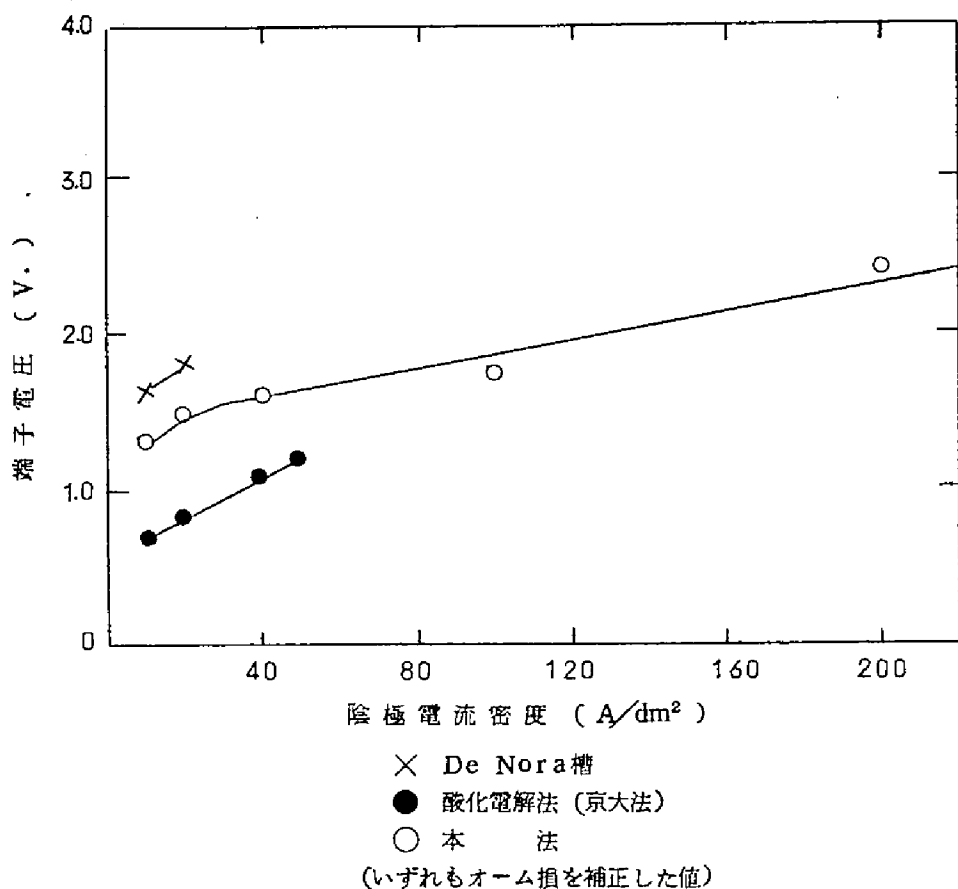
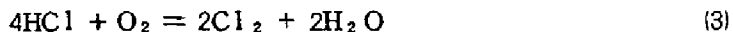


図3-10 本方法と他方法との比較

ないが、この程度の低い電流密度では、端子電圧の面で酸化電解法の方が有望のようである。

しかし、この場合には、陰極に酸素を吹き込んで減極剤として電極反応に関与させる方式をとっており、総反応は



となる。従って、本方法では陰極で水素が得られるが、酸化電解法では陰極から水素を得ることができない。

また、本方法では 200A/dm^2 程度の高電流密度でも低い過電圧で電解を継続するこ

とができるが，酸化電解法では， $100\text{A}/\text{dm}^2$ 程度の電流ですでに限界電流に達することが予想でき，これ以上の高電流密度での電解は不可能と思われる。

第2編で明らかにするが，液体金属陰極を用いた間接電解法と比較すれば，端子電圧の面からのみ見れば，さらに大きな電流密度での電解においては間接法の方が有利となってくる。

第6節 結 論

(1) 塩化水素からの塩素の回収方法として，電解浴に塩化リチウム-塩化カリウム混合溶融塩を用い，塩化水素ガスの直接電解により，塩素と水素を得る，新しい方法の可能性を示した。

(2) 本方法による，塩素および水素の発生に対する電流効率は， $200\text{A}/\text{dm}^2$ においても80%以上であり，この値も，装置の改良により，まだまだ向上させ得るものと思われる。

(3) 供給塩化水素の，電解による水素および塩素への変換効率を算出し， $200\text{A}/\text{dm}^2$ で24.0%なる値を得た。

(4) 電解浴は，20時間の連続作動後においても，損失その他の変化はほとんどみられず，半永久的に使用し得る可能性を得た。

(5) 実験用電解槽での，作動時の電圧収支を求め，スケールアップへの可能性を見出した。

(6) 既存の他方法と比較し，本方法の有利さを確認した。

(文 献)

- (1) R.G.Verdieck, L.F.Yntema, J.Phys.Chem., 46 344 (1942)
- (2) H.A.Laitinen, J.Electrochem.Soc., 104 516 (1957)
- (3) 第1章引用文献(7)参照

第4章 電解浴の検討*

第3章において、塩化水素を電解して塩素を回収する際に、電解浴として熔融塩を用いる新しい方法、……… 塩化水素ガスの直接電解……… の可能性を示し、分解電圧、電流効率などを検討して、本方法が工業的方法としてきわめて有望であるとの結論を示した。この場合、電解浴としては、塩化リチウム-塩化カリウム混合熔融塩のみに限定して検討を加えた。この浴は、前章に記したような種々の長所を有するものであるが、必ずしも本法における最適の電解浴と断言することはできない。広い視野から本法に採用すべき電解浴を検討することは決して無駄ではないと思われる。すなわち、塩化水素を多量に溶存させ得る浴がないかどうか、電極反応に対してすぐれた触媒的作用を示す浴がないかどうか、電解作動温度はもっと低くならないかどうか、副反応の、装置や操作におよぼす悪影響はどうか、もっと低廉な浴はないか、などなど、検討すべき因子がまだまだ多く残っている。

本章においては、これらの諸因子に留意しながら、種々の熔融塩について、その電解浴としての可能性を検討した結果について述べる。この際、各種無機熔融塩の他に、塩化水素を浴中に多量に溶存せしめ得るものとして、有機溶媒を用いた場合についての二、三の検討結果もあわせて述べる。

第1節 有機溶媒を用いた場合の検討

一般に、無機熔融塩に対する塩化水素の溶解度はきわめて小さく、ほとんど溶解しないといわれており、この意味で、前章におけるガス拡散型電極を用いた直接電解法の重要性がみとめられるのであるが、溶解度の大きな浴を用いれば、必ずしもガス拡散型電極を用いる必要はないであろう。電解操作もきわめて容易になるであろう。

このような観点から、電解浴として有機化合物の塩酸塩を用いる方法に着目した。すなわち、塩酸塩の形で浴中に塩化水素を分散せしめるのである。

* 吉沢四郎，竹原善一郎，伊藤靖彦，岡 和吉，電気化学 35 792 (1967)

本章では、メタノール-塩酸アニリン-塩化水素系、ジメチルホルムアミド-塩酸アニリン-塩化水素系、塩酸ピリジン-塩化水素系の検討を行なった結果について述べる。

1-1 実験方法

(1) 試 薬

メタノール、塩酸アニリン、ジメチルホルムアミド（以下DMFと略す）、ピリジン、ベンゼンは、いずれも市販の特級試薬または一級試薬を用いた。

塩酸ピリジンはピリジンのベンゼン溶液に塩化水素ガスを吹き込んで合成し、この粗生物（文献m.p 1445 °C⁽¹⁾）を真空デシケータ中で24時間乾燥し、得られる塩酸ピリジンの白色結晶に塩化水素ガスを吹き込むと、発熱反応で淡黄色の液体が生成する。この物質は50 °Cなる融点を持ち、1モルのピリジンに対して2モルの塩化水素を付加しているといわれている。⁽¹⁾

(2) 装 置

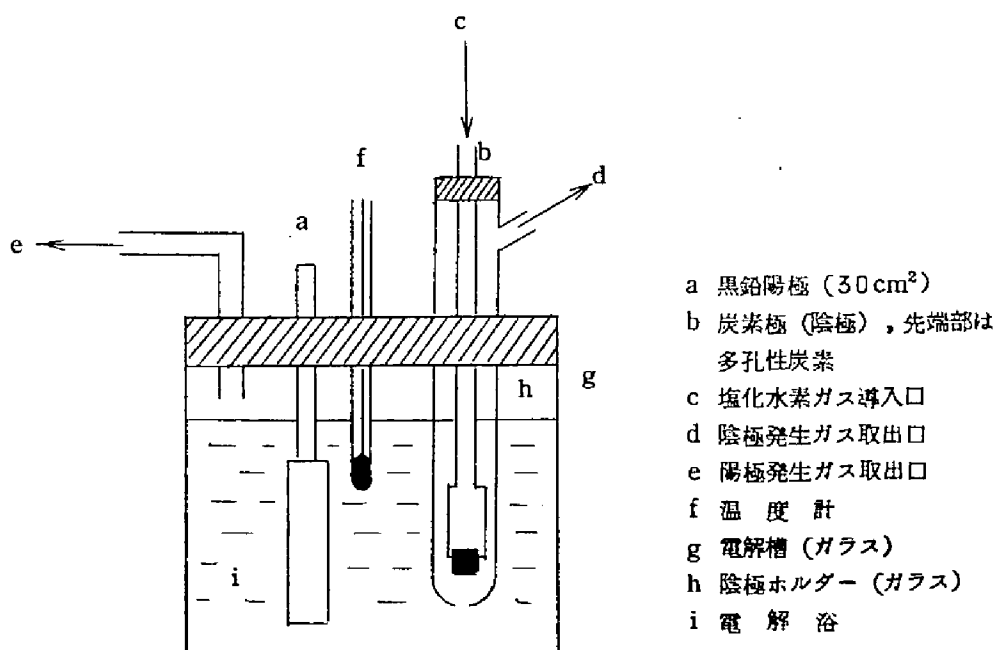
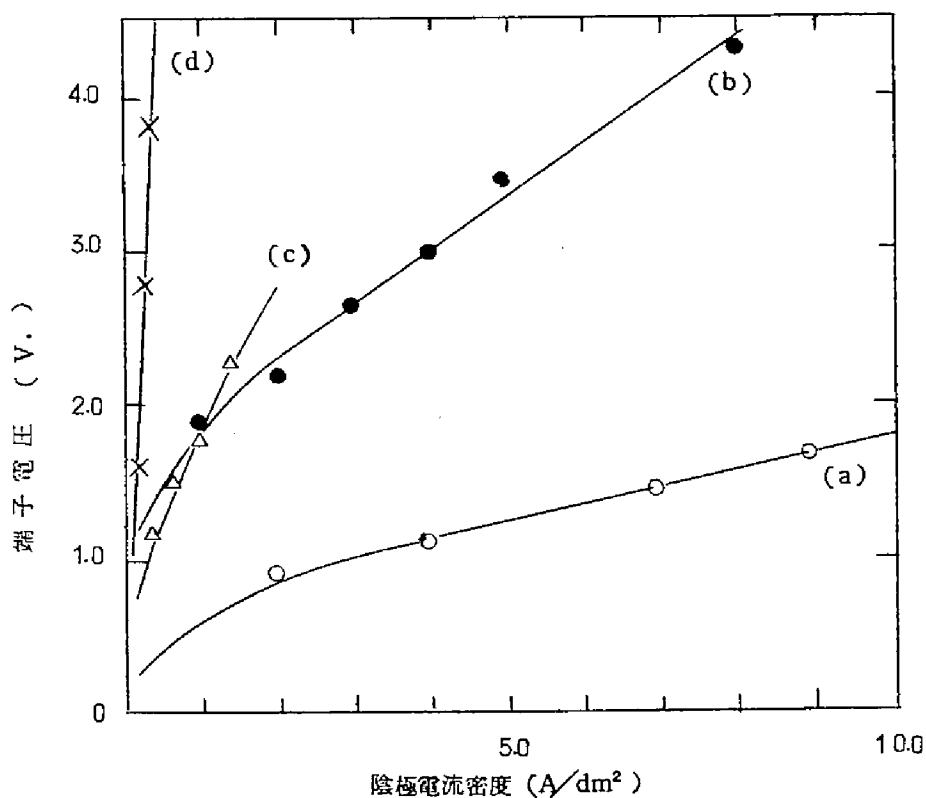


図4-1 電解槽断面図

図4-1に示した電解槽を油浴中に浸して、所定の温度に保った。塩化水素ガスは市販の塩化水素ポンプより、流量計を通して、bの炭素質導管入口より導入し、多孔性炭素電極中を拡散させ、浴中に吹き出させる方式を採った。

1-2 結果および考察

メタノール-塩酸アニリン-HCl系、DMF-塩酸アニリン-HCl系、(塩酸ピリジン+HCl)-HCl系の三つの非水系の他に、比較のために1規定塩酸水溶液を同一の電解装置で電解し、得られた電解電流と電解電圧の関係を一括して図4-2に示す。



- a 1 規定塩酸水溶液 (30 °C)
- b (塩酸ピリジン+HCl) - HCl系 (100 °C)
- c メタノール-塩酸アニリン-HCl系 (30 °C)
- d DMF-塩酸アニリン-HCl系 (80 °C)

図4-2 種々の溶媒を用いての、電流-電圧特性

図4-2から明らかなように、水溶液系に比して、有機溶媒系では、電解時の分極が非常に大きい。これは主として電解液の抵抗にもとづくものである。

電解生成物については、電解中に陰極、陽極ともに気体の発生が観察され、特に陰極では電流の増加と共にさかんな気体の発生がみられた。陰極から発生する気体は水素であると思われるが、陽極から発生する気体については、(a)の場合を除き、(b)、(c)、(d)では塩素であることを確認できなかった。電解を、それぞれ最大電流で1~3時間行なったときでさえ、塩素を検出することはできなかった。

従って、陽極では $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$ の反応が起らず、あるいは起っていても、有機物の溶媒が塩素と反応してしまうのではないと思われる。このことは、電解前に無色であった電解液が、終了後にはかなり着色していることなどからも推測される。なお、電解終了後の浴の分析は行なわなかった。

上記の系のうち、特に塩酸ピリジン-塩化水素系については、比電導度が測定されており、100℃でのこの系の比電導度は $0.12 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。この値は無機溶融塩の比電導度にくらべれば約 $\frac{1}{10}$ ではあるが水溶液系の比電導度とはほぼ同じ程度であることからかなりの結果が期待されたのであるが、先に示したように、好結果は得られなかった。四級アンモニウム塩は一般に求核置換反応を受けやすいといわれており⁽²⁾、満足すべき結果の得られなかった一因であろうと思われる。

これらの系の他に、低級脂肪族アミンの塩酸塩なども考えられるが、いずれにしても、溶媒自身が電極反応を受けるおそれのあることや、電導度がきわめて小さいことなどの点を考えると、有機物の系は塩化水素電解の電解浴としては不適当であるといえるだろう。

第2節 無機溶融塩を用いた場合の検討

塩化リチウム-塩化カリウム系にかわる電解浴として、浴成分の解媒能、浴の安定性、電解操作を容易にするための低温浴の探索などの点を中心に、種々検討を加えた。

具体的には、 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ 系、 $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ 系、および CuCl_2-KCl 系について、主として電流-電圧特性と、陰極での塩化水素の還元反応を確認する意味で、水素の検出の二点につき検討を加えた。

実験装置は前章のものとはほぼ同様であり、陰極には日本カーボン製多孔性炭素 (p150、

孔の平均径 45μ ，気孔率50%），を陽極にはグラファイト（日本カーボン製溶融塩電解用グラファイト）を使用した。

2-1 AlCl_3 - NaCl 系

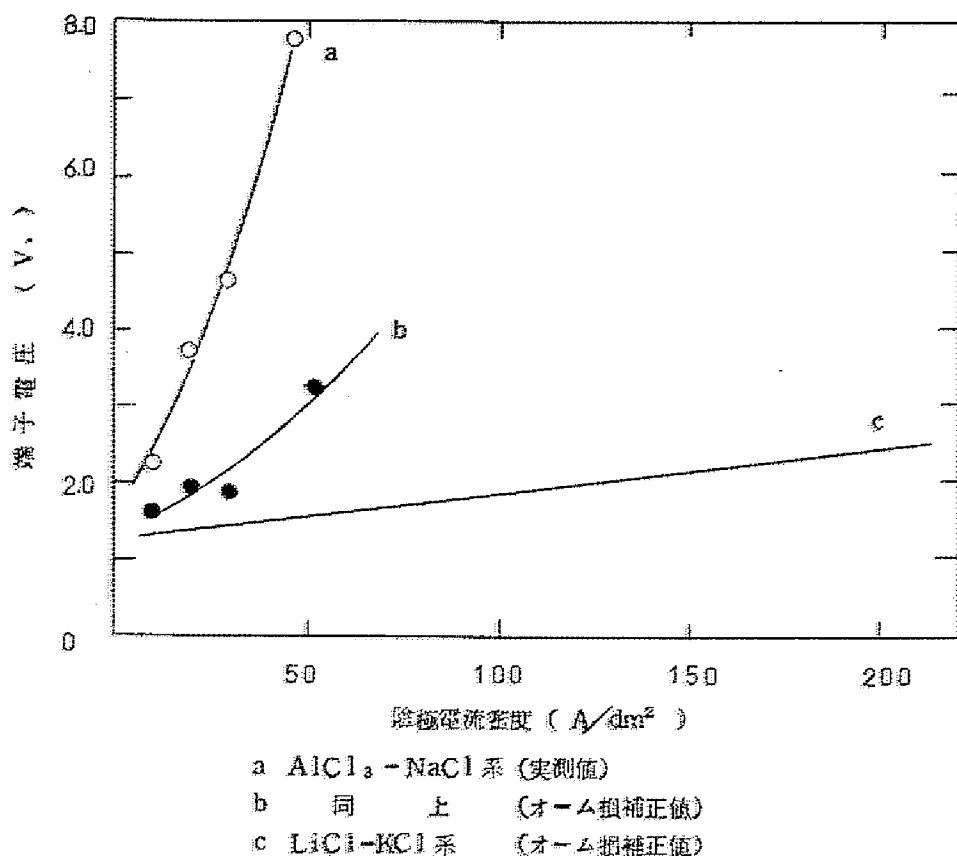


図4-3 AlCl_3 - NaCl 系 (200 °C) での電流-電圧特性

電解作動温度を低くして，操作を容易にするためには，低温で熔融する塩が必要である。まず，融点の低い AlCl_3 (63mol %) - NaCl (37mol %) 混合溶融塩について検討した。特級試薬を上記の組成で混合した後加圧下に熔融し，熔融後は常圧にもどして，炉の温度を200 °Cに保って，電解を行なった。

図4-3の曲線aおよびcの比較より明らかなように，この系では LiCl - KCl 系に比し

て、低い電解電流値で、すでに端子電圧はかなり高い値を示すことがわかる。

この差異は、主として温度の相違によるものであろう。陰極からの電解生成物として水素を検出し、塩化水素の還元反応を確認した。従って塩化水素の電解はこの浴を使用しても可能であるとみなすことができるが、電極反応の詳細については現在のところ不明である。

この電解浴は、陽極黒鉛をはげしく腐食し、また、浴の蒸気圧が高いため、高温で用いる場合、浴の減少がいちじるしいことなどの難点をもっており、実際面への適用には大きな問題点があると思われる。

2-2 KCl-ZnCl₂ 系

電解操作を長期にわたって継続するには、熱的に安定な塩でなければならない。熱的に安定で、しかも低融点を持つ塩として、KCl (46mol%) - ZnCl₂ (54mol%) の混合熔融塩をえらび、検討を加えた。この組成の塩の融点は228 °Cである。

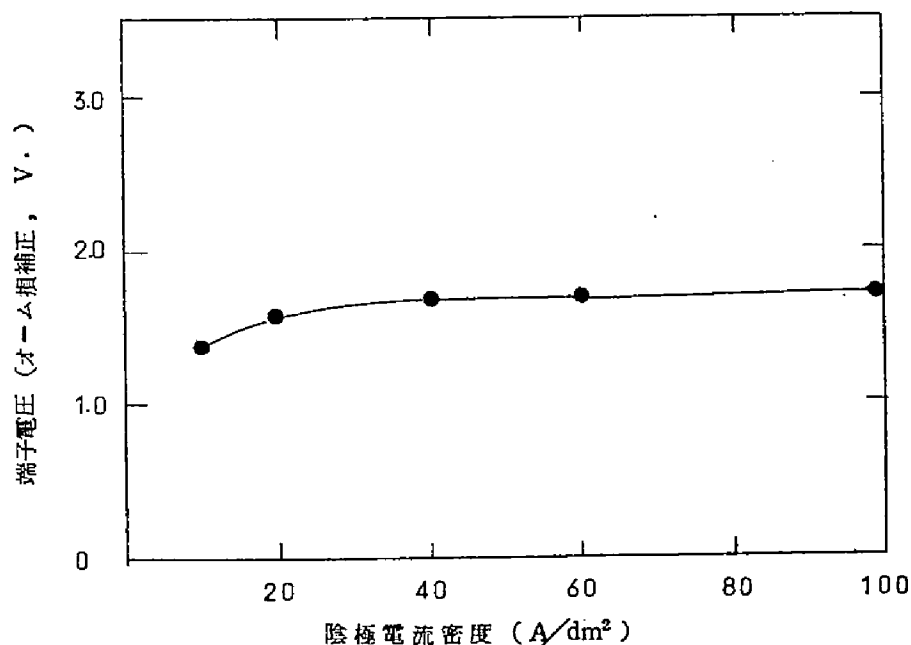


図4-4 KCl-ZnCl₂ 系の電流-電圧特性 (450 °C)

図4-4 に、450 °Cで電解を行なった場合の電流-電圧特性を示す。LiCl-KCl系での電流-電圧特性とほとんど相違がなく、塩化水素の直接電解反応が主反応であろうと思われる。

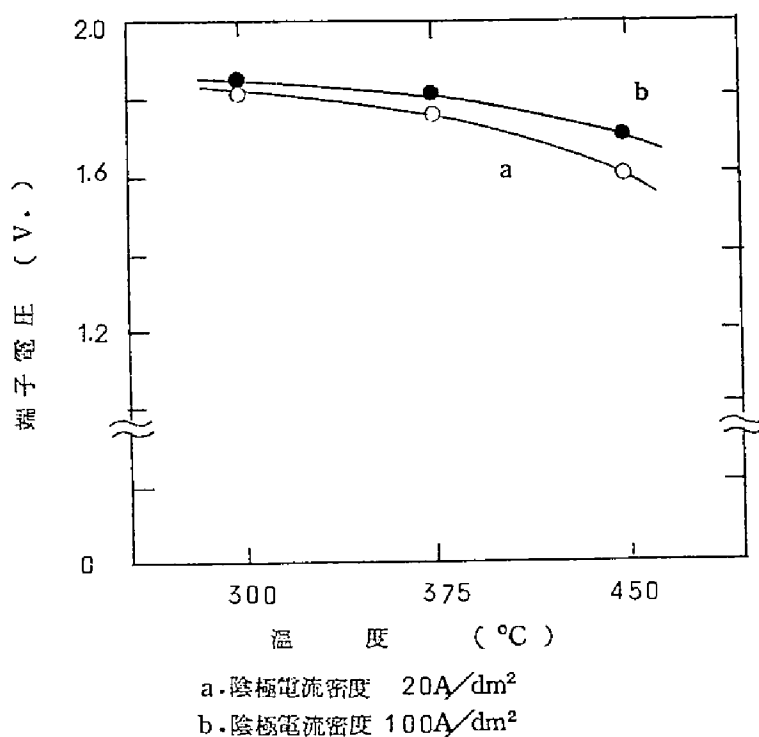


図4-5 端子電圧の、温度による変化
(KCl (46mol%) - ZnCl₂ (54mol%) 系)

また、図4-5に、一定電流で電解時の、端子電圧の温度による変化を示したが、いずれの場合にも陰極生成物として水素、陽極生成物として塩素を確認した。

なお、300 °C、375 °Cでの電解の際、陰極部に亜鉛の析出がみとめられ、また端子電圧の電流値に対する依存性がきわめて小さいところから、亜鉛の電解析出反応と、それにつづく亜鉛と塩化水素との化学的反応による水素の発生というような一連の反応が主反応となっているものと思われる。

450 °Cでは、塩化水素の直接陰極還元反応がかなりの速度で進行しているように思われる。

いずれにせよ、大電流領域では、直接電解反応自体の分極が大きくなり間接的な塩化水素の還元反応が主反応となろう。

2-3 NaCl-KCl-ZnCl₂ 系

2-2 と同様な観点から、浴組成としてNaCl (20mol %) - KCl (20mol %) - ZnCl₂ (60mol %) なる混合熔融塩を用いて検討を行なった。

この塩の融点は203 °Cである。

図4-6に、450 °Cでの電流-電圧特性を示す。この場合もやはり、LiCl-KCl系での電流-電圧特性とほとんど相違がなく、塩化水素の直接電解反応が主反応であろう。

図4-7に、一定電流で電解時の、端子電圧の温度による変化を示す。

2-2 と全く同様に、450 °Cでは、陰極生成物として水素を、陽極生成物として塩素を確認したが、250 °C、350 °Cでは、亜鉛の電解析出反応を経た間接的塩化水素還元反応の傾向が強い。

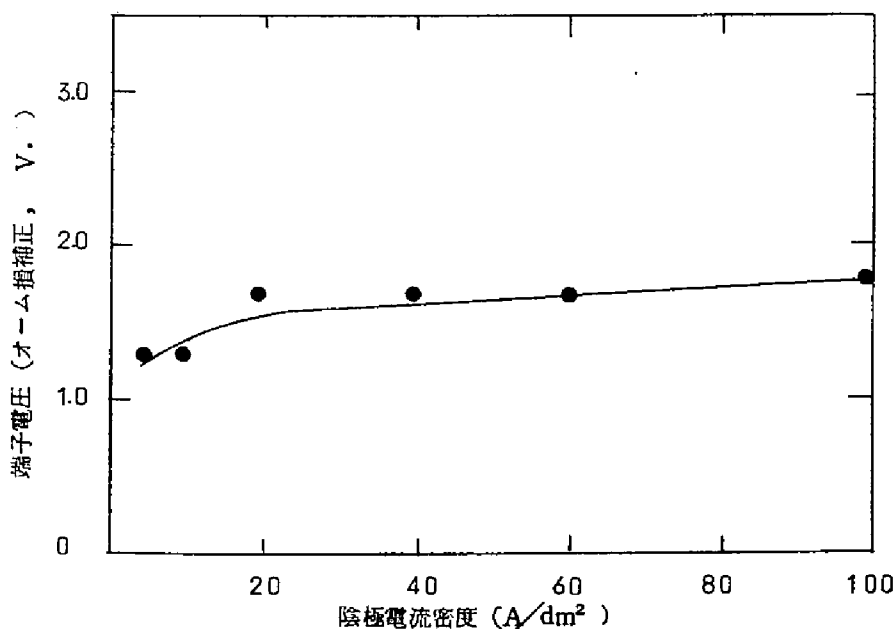


図4-6 NaCl-KCl-ZnCl₂ 系の電流-電圧特性 (450 °C)

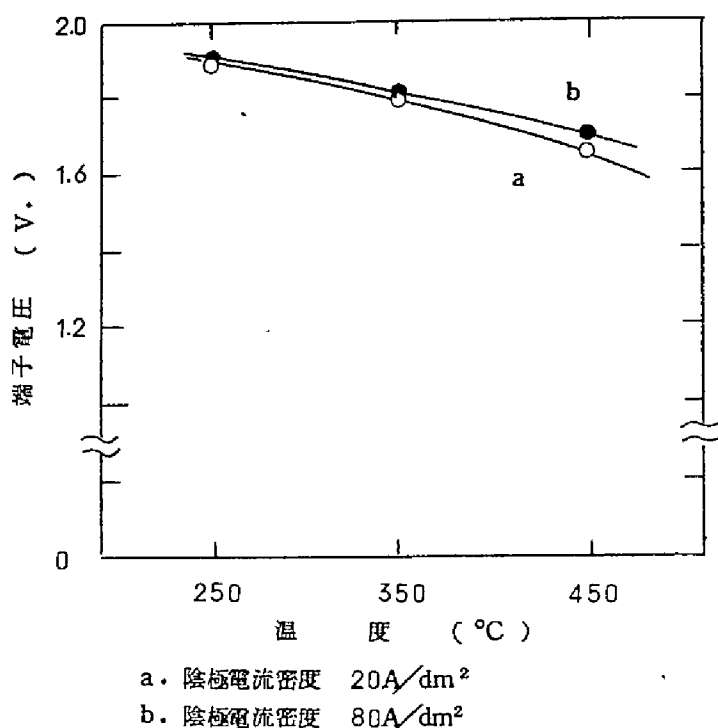


図4-7 端子電圧の、温度による変化
(NaCl (20mol%) - KCl (20mol%) - ZnCl₂ (60mol%))

2-4 CaCl₂ - NaCl 系

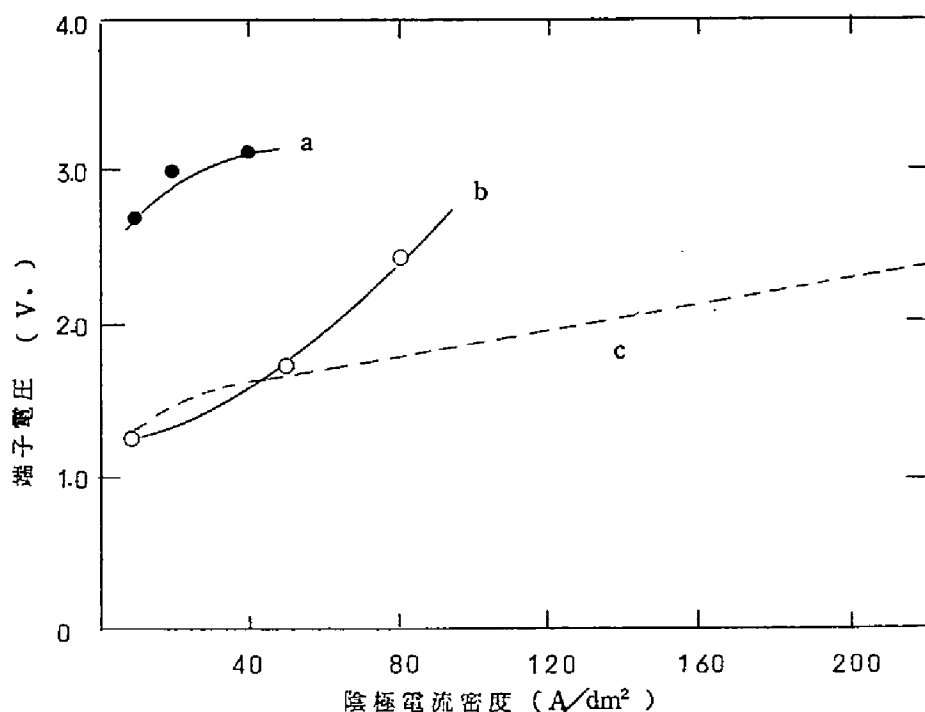
LiCl-KCl 系にくらべて低廉な電解浴として、CaCl₂ (46mol%) - NaCl (54mol%) なる組成の浴を選び、検討した。

炉の温度を 600 °C に保ち、アルゴン通気下、および塩化水素通気下につき、電解を行った。

得られた電流-電圧特性を図4-8に示す。参考のために、前章での LiCl-KCl 系 (500 °C) での電流-電圧特性を併せて示した。図4-8において、アルゴン通気下、すなわち塩化水素を吹き込まない場合(a)と、塩素水素を吹き込んだ場合(b)を比較すると、後者の方が端子電圧の低いことがわかる。このことから、塩化水素が電極反応に関与していることがわかる。

アルゴン通気下では、低い電解電流値で (0.1 ~ 0.4A) すでに金属の析出によるものと

思われる浴の黒変現象が観察された。



- a. アルゴン通気下
 - b. 塩化水素通気下
 - c. LiCl-KCl系, 塩化水素通気下 (450 °C)
- (いずれもオーム損補正值)

図4-8 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 系 (600 °C)での電流-電圧特性

塩化水素を吹き込んだ場合の電流-電圧特性は、図4-8(b), (c)から明らかなように、低電流密度領域ではLiCl-KCl系でのものとほぼ同様である。陰極部からは、低い電解電流値の領域で(0.6~0.8A以下)水素を検出した。これより高い電解電流領域では水素はほとんど検出できず、陰極付近で浴の黒変が観察され、更に電流を増加させると、ついには浴全体が黒色に変じた。しかしこの場合、電流を切断後、塩化水素を多量に、しかも長時間通気することにより、浴はほとんど元の無色の状態にもどることが観察された。

析出した金属が塩化水素と純化学的に反応して、もとの塩化物にもどり、その際水素ガス

を発生するものと思われるが、第6章で述べるように、リチウムと塩化水素の反応はかなり速いのに対しこの場合には反応速度がリチウムと塩化水素の反応などにくらべるときわめて遅く、そのために大電流領域においての多量の水素発生がみとめられなかったのであろう。

2-5 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ 系

種々の原子価をとり得る重金属を含んだ浴は、電極反応に対して触媒的性質を示す可能性があり、検討の対象となり得る。一例として、 CuCl_2 (40mol%) - KCl (60 mol %) の組成の電解浴を検討した。

塩化水素を通気しながら電解を行ない、測定された電解電流と電解電圧の関係を表4-1に示す。表から明らかなように、抵抗成分にもとづくオーム損を補正すれば、端子電圧がほとんど0となる。

表4-1 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ 系 (500 °C)
での、電解電流と電圧の関係

陰極電流密度 (A/dm^2)	端子電圧 (V.)	
	測定値	オーム損補正值
10	0.01	0.0
20	0.60	0.0
40	2.00	0.0
80	5.70	0.0

従って、測定電流密度範囲では陰極では $\text{Cu}^{++} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ なる反応が、陽極では $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{e}^-$ なる反応がきわめて低い過電圧で起っているのではないかと考えられる。

他の重金属塩化物浴の場合にも、 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ 系と同様な結果が予測でき得るであらう。

第3章で示した、塩化水素を電解して塩素と水素を得る方法における、 LiCl-KCl 系以外の電解浴の可能性を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 有機溶媒は不適當である。
- (2) 種々の原子価をとり得るような重金属の塩化物を多量に含む電解浴は不適當と思われる。
- (3) $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ 系では、一応電解は可能であるが、浴の蒸気圧が高く、電極の腐食もはげしくて、取扱操作が困難である。
- (4) $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ 系、 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系は、いずれも電解浴として用いることが可能で、取扱操作も比較的容易である。
- (5) $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ 系、 $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系での塩化水素ガスの直接電解反応は、 400°C 以上の温度領域を必要とするようである。
- (6) $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ 系の場合、 300°C 程度以下の電解では、 Zn の析出と、それにつづく Zn と HCl の化学反応という、間接的な塩化水素の電解還元が起っているように思われる。

(文 献)

- (1) M.G.Goffman & G.W.Harrington, J.Phys.Chem, 67 1877 (1963)
- (2) R.E. Lyle, C & EN., Jan.10, 72 (1966)

第5章 陰極および陽極の挙動*

前章までに、熔融塩を用いた塩化水素の直接電解の可能性を示し、種々の電解浴について検討を加えてきた。

本章においては、塩化リチウム-塩化カリウム系電解浴を用いた場合について、電解時の陰極および陽極の挙動を、平衡電位の測定、カレントインタラプタやシンクロスコープを用いた電極反応過渡現象の観察などから検討し、両極での反応型式の推測、両極での過電圧の分離測定を行なった結果について報告する。

第1節 実験方法

図5-1のような装置を用いて実験を行なった。電解浴には、塩化リチウム(58mol%) - 塩化カリウム(42mol%) 混合熔融塩を用い、炉の温度は450 °Cに保った。塩化水素極(陰極)および塩素照合電極に用いるガス拡散型電極には、日本カーボン製多孔性炭素(p.150, 前出)あるいはこれを黒鉛化したものを用いた。

なお、平衡電位(または浸漬電位)の測定は精密級ポテンショメータで行ない、電極反応の過渡現象は、カレントインタラプタ(木村電子試作1号)およびシンクロスコープ(岩崎通信機DS5015)を併置した装置で追跡し、写真撮影により記録した。

* 吉沢四郎・竹原善一郎・伊藤靖彦・岡和吉, 電気化学 36 156 (1968)

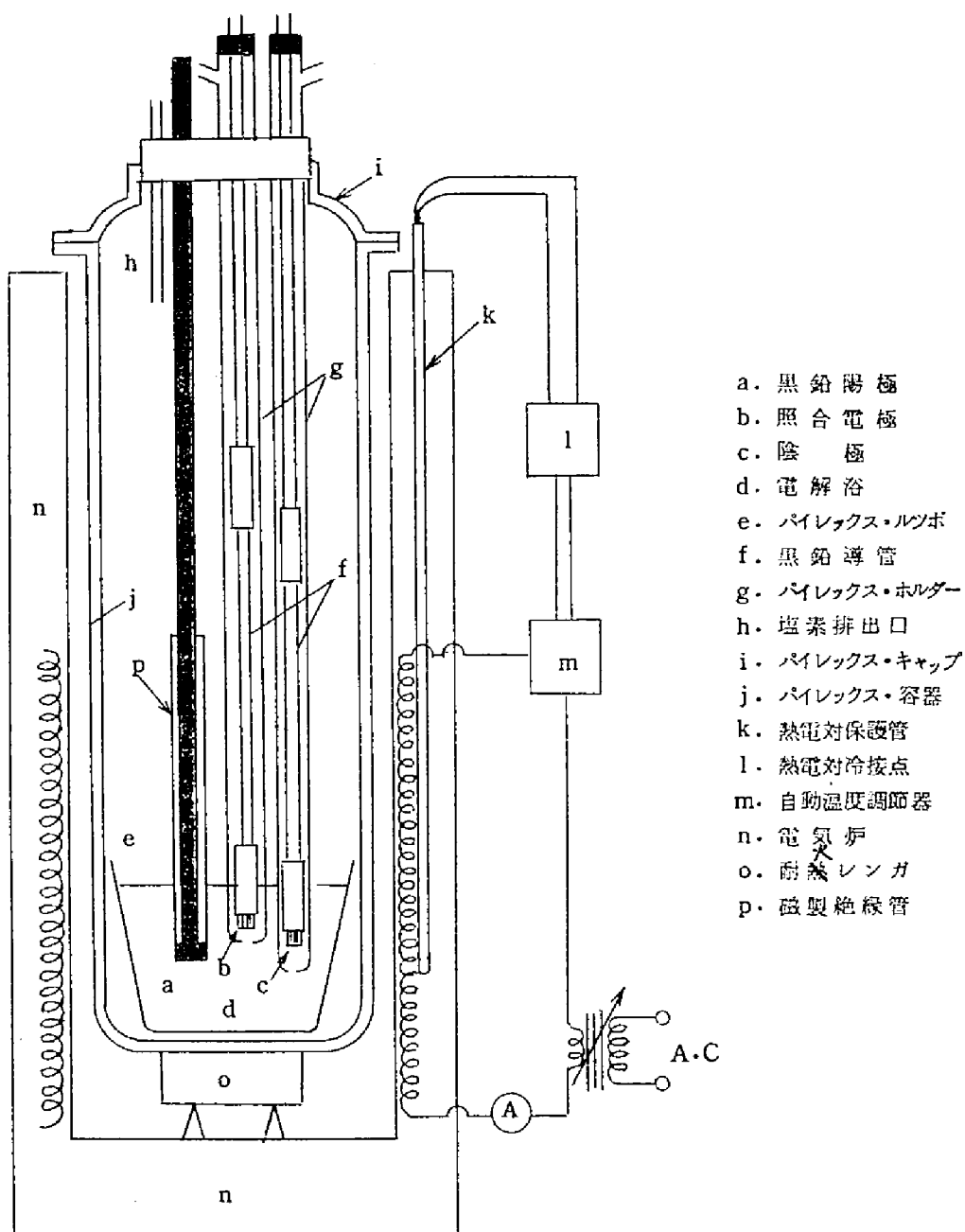


図5-1 装置断面図

第2節 ・ 結 果 お よ び 考 察

2-1 塩素極の平衡電位

黒鉛棒を用いて陽極反応により塩素ガスを得る際の電位決定反応を確認する目的で、多孔性黒鉛質電極に塩素ガスを種々の分圧で通気し、その際示す電極電位を塩素照合電極（多孔性炭素質電極）を基準にして測定した。塩素分圧を変化せしめる場合の希釈ガスには、アルゴン、窒素、塩化水素を用いたが、いずれのガスを用いたときも電極電位の測定値は同一であった。

図5-2に塩素分圧と平衡電位の関係を示す。

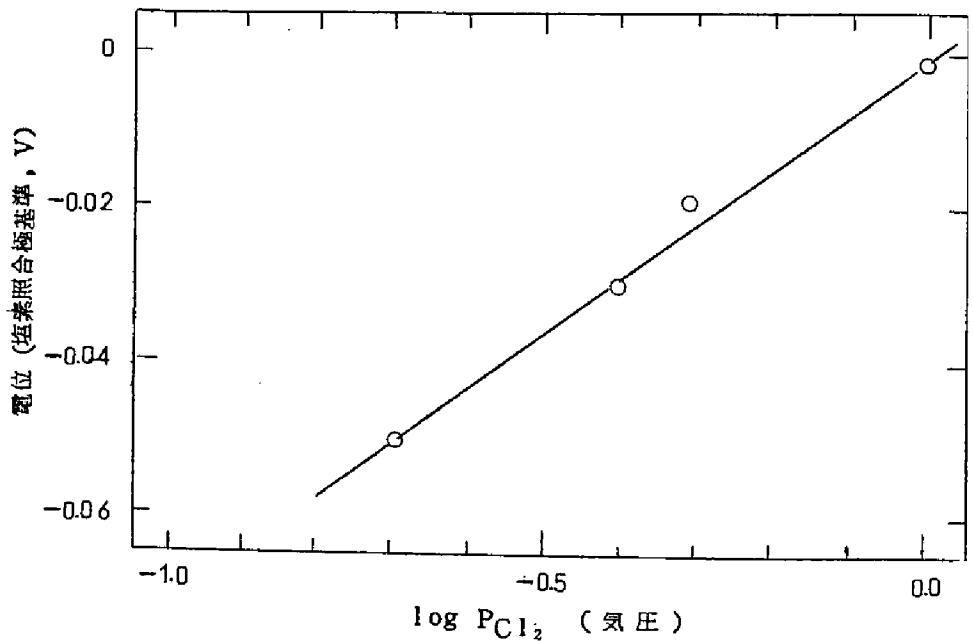


図5-2 塩素極電位と塩素分圧の関係

塩素分圧の減少とともに電位は負方向に移行し、その関係は塩素照合極を基準にした



なる反応に対するネルンストの関係式

$$E = \frac{RT}{2F} \ln P_{Cl_2}$$

をほぼ満足してゐる。

ここで、 E は塩素照合電極を基準にして測定した電極電位、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 F : ファラデー定数、 P_{Cl_2} は塩素分圧である。

従って、黒鉛上では、(1)式で示された反応によって決定される平衡電位が存在する。

2-2 塩化水素極の平衡電位

塩化リチウム-塩化カリウム混合溶融塩系において、白金板上⁽¹⁾で、あるいは炭素上に触媒として白金を添加した電極上⁽²⁾で



なる平衡の成立していることは、すでに二、三の研究者によって報告されている。

しかしながら、炭素のみからなる電極上においてもこの平衡が成立するかどうかは、今までに報告された例をみない。

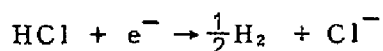
塩化水素ガスと水素ガスを適当な分圧比に設定し、比較的安定な電位を示したときの測定値を塩素照合電極を基準にして求めたのが図 5-3 である。

今、(2)式に示した反応に対して平衡が成立するものとすれば、塩素極を基準にして測定した陰極電位は、ネルンストの式

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$$

を満足し、陰極電位と $\log P_{HCl}^2 / P_{H_2}$ の間に直線関係が成立して、しかもその直線の勾配は、450 °C において 73mV/decade となるはずである。しかるに、測定結果は、このような関係を満足しない。

しかし、電極電位が塩化水素ガスと水素ガスの分圧の関係にかなりの応答性を示していることから、塩化水素が陰極還元反応を受けて水素ガスの発生する場合、電極電位を決定しているのは、(2)式に示した



なる反応ではあるが、この反応の可逆性がとぼしく、従って静止電位と分圧の間にネルンストの関係が成立しないものと考えられる。

この傾向は、水素分圧の小さい領域において特にいちじるしい。

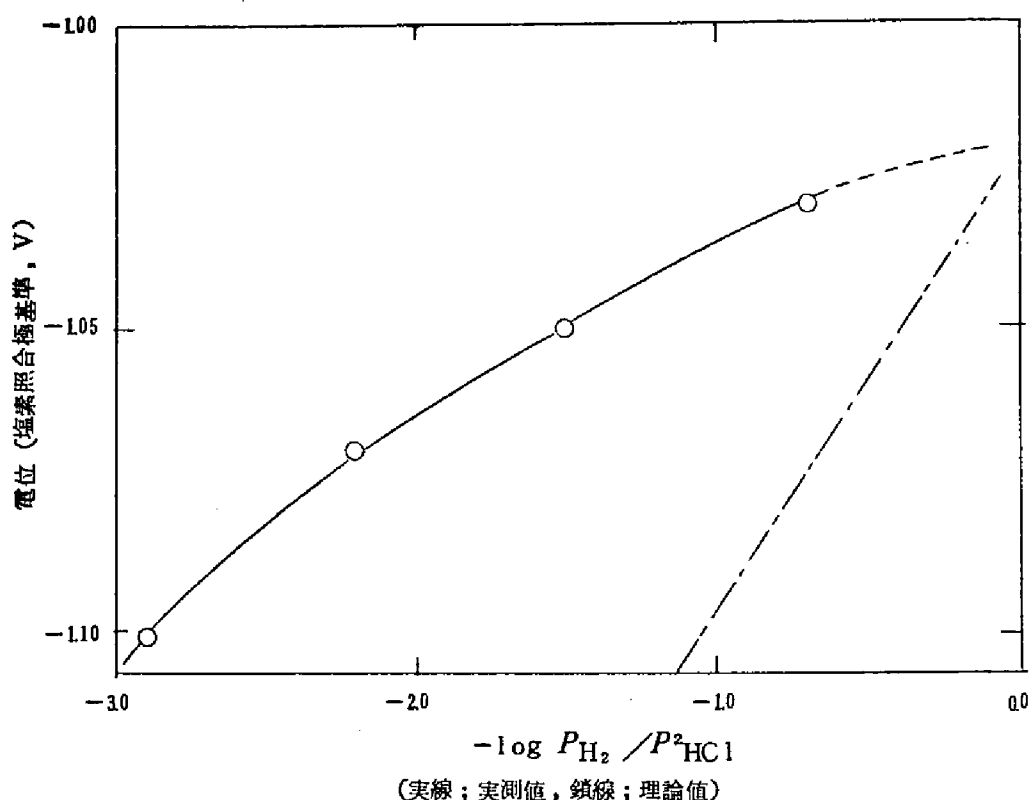


図5-3 塩化水素極電位と塩化水素分圧

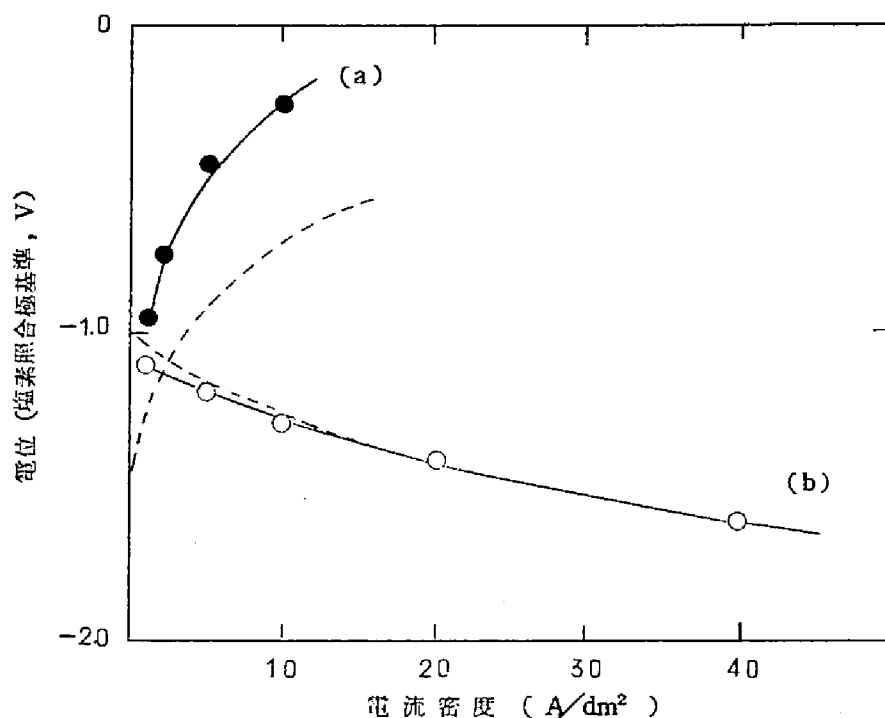
水素ガスから塩化水素ガスへの陽極反応が白金触媒の存在しない場合には進行しにくい
ため、種々の不純物の妨害を受けやすいことが最も大きな原因であろうと思われる。

上記推論をさらに確かめるため、同じ電極に水素ガスのみを通気し、種々の電流密度で陽
分極させて、その際の電極電位を塩素照合電極を基準にして測定し、電極電位と電流密度
の関係を求めた。その結果を図5-4に示す。

また、参考のために、この電極に塩化水素ガスのみを通気しながら、同様な方法で求め
た塩化水素還元反応時の電極電位と電流密度の関係の一例を併せて示した。

炭素上では水素の陽極反応のきわめて起りにくいことがわかる。白金上では水素の陽極
反応もきわめて容易に進行し、従ってネルンストの関係式が満足されるのであらうと思わ

れる。



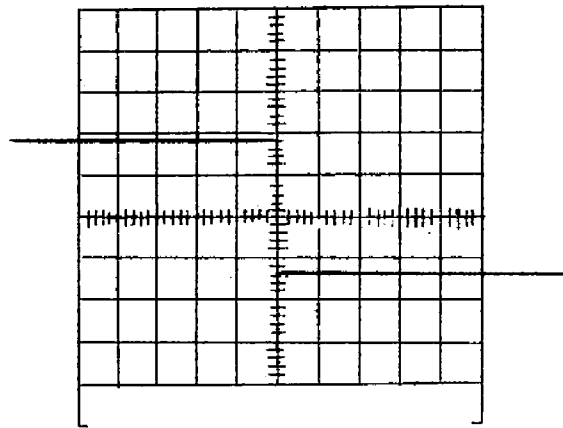
- a. H_2 極の陽分極特性
b. HCl 極の陰分極特性
(点線は白金触媒添加時)

図5-4 水素極および塩化水素極の分極特性

2-3 陽極の挙動

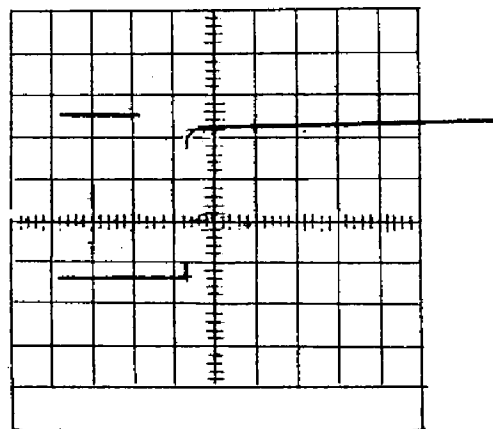
実験用塩化水素電解槽の電圧収支については第3章、第4節ですでに述べた。しかし、その際の過電圧の実測値は両極での過電圧の和で示し、個々の極での過電圧についてはくわしく述べることをしなかった。しかし、今後の本電解槽の開発において、個々の電極での過電圧を分離測定して、過電圧の成因を究明し、過電圧低減の方策を立てることが必要である。このような観点から、まず陽極の挙動について検討を加えた。

カレントインタラプタを用いて一定電流値で電解を継続しつつ、周期的に微少時間、この電流を切断し、このときの陽極の示す電位変化をシンクロスコープで観測し、写真撮影



横軸 25 μ sec/div
 縦軸 50 mV/div
 400mA, 電極面積約 1.5 cm²

図 5 - 5 塩素極開路直後の電極電位の時間的变化



横軸 1 sec./div
 縦軸 50mV/div
 400mA, 電極面積約 1.5 cm²

図 5 - 6 塩素極閉路直後の電極電位の時間的变化

により記録した。

得られた写真の一例を図5-5に示す。また、図5-6には、インタラプタを用いずに電解電流通電直後の電極電位の、秒のオーダーでの変化をシンクロスコープで観測、記録した写真の一例を示す。

図5-5から、電極の接触抵抗や浴抵抗などによる電圧損失（以下オーム損という）を分離測定することができる。すなわち、電流切断直後の非常に速い変化がこれに相当する。

また、電子授受過程の遅れによる過電圧というものはほとんど存在していないようである。すなわち、電子授受反応が起ると考えられる 10^{-6} 秒のオーダーでは電位変化がきわめて小さい。

吸着過程をも含めた物質移動の遅れによる過電圧は存在するようで、閉路直後の過渡現象において、秒のオーダーの比較的ゆるやかな電位変化が若干観測できる。（図5-6）

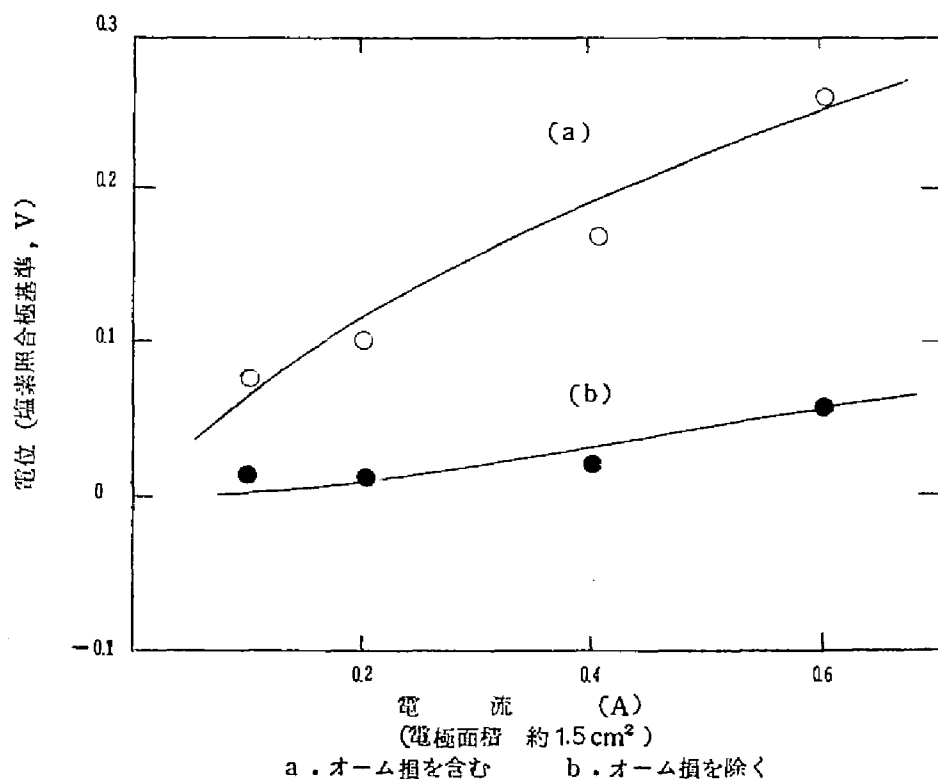


図5-7 塩素極の電流-電位特性

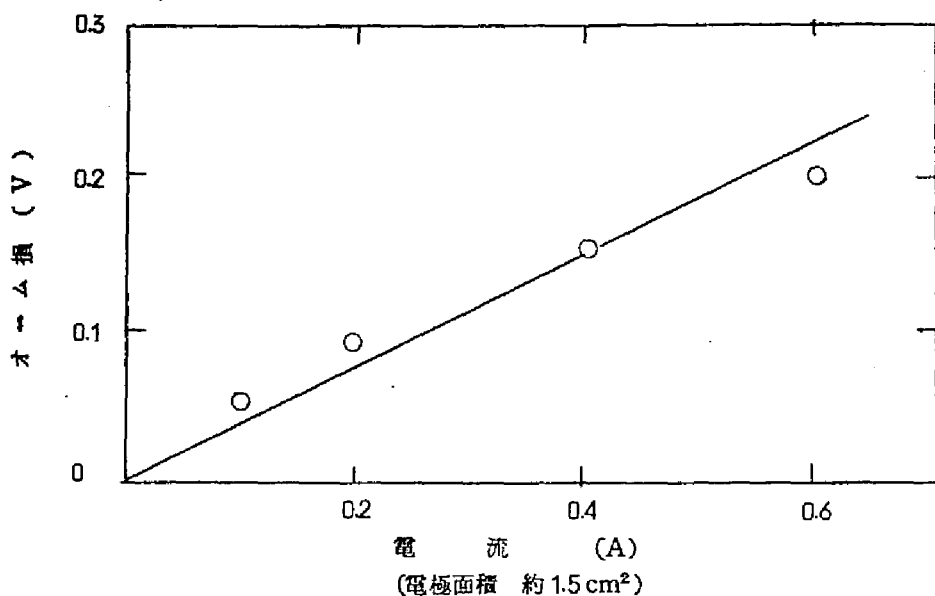


図5-8 塩素極でのオーム損

種々の電解電流において陽極の示す電位を図5-7に示す。また、電流切断直後の非常に速い電位変化がオーム損によるものであることのうらづけとして、種々の電流での電解の際の、電流値と非常に速い電位変化部分との関係を図5-8に示した。電流と電位変化の間に直線関係が成立し、この部分の変化がオーム損によるものであることをうらづけている。この直線の勾配より計算した全抵抗成分として0.4 オームなる値が得られた。

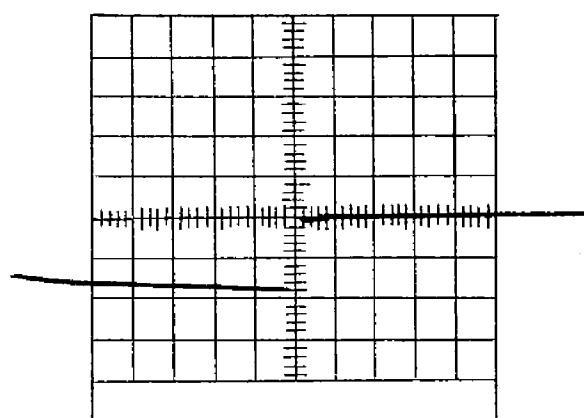
図5-7曲線bから明らかなように、塩素発生反応に対する過電圧は比較的小さい。従って現段階においては、陽極の過電圧はさほど大きな問題とはならないように思われる。

2-4 陰 極 の 挙 動

陽極での場合と全く同様な方法で測定を行なった。塩化水素ガスの電極への供給速度は100ml/minに設定した。

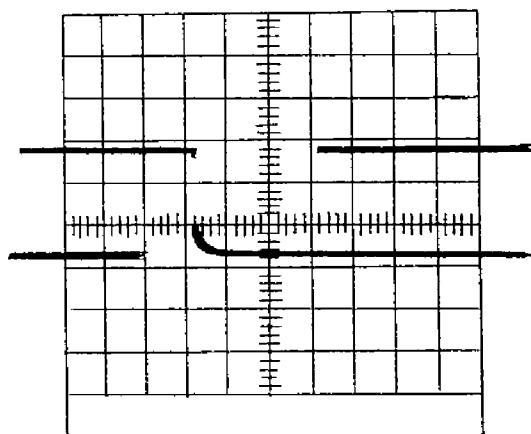
得られた写真の一例を図5-9、5-10に示すが、陰極では陽極の場合に比べてかなり大きな過電圧がみとめられ、これも主として陽極での場合と同様に、吸着過程なども含めた物質移動過程の遅れに起因するものであろう。

また、種々の電解電流において陰極の示す電位を図5-11に、その際のオーム損を図5-12



横軸 $25\mu\text{sec}/\text{div}$
 縦軸 $0.5\text{V}/\text{div}$
 400mA , 電極面積約 1.5cm^2

図5-9 塩化水素極開路直後の、電極電位の時間的变化



横軸 $1\text{sec.}/\text{div}$
 縦軸 $0.5\text{V.}/\text{div}$
 400mA , 電極面積約 1.5cm^2

図5-10 塩化水素極閉路直後の、電極電位の時間的变化

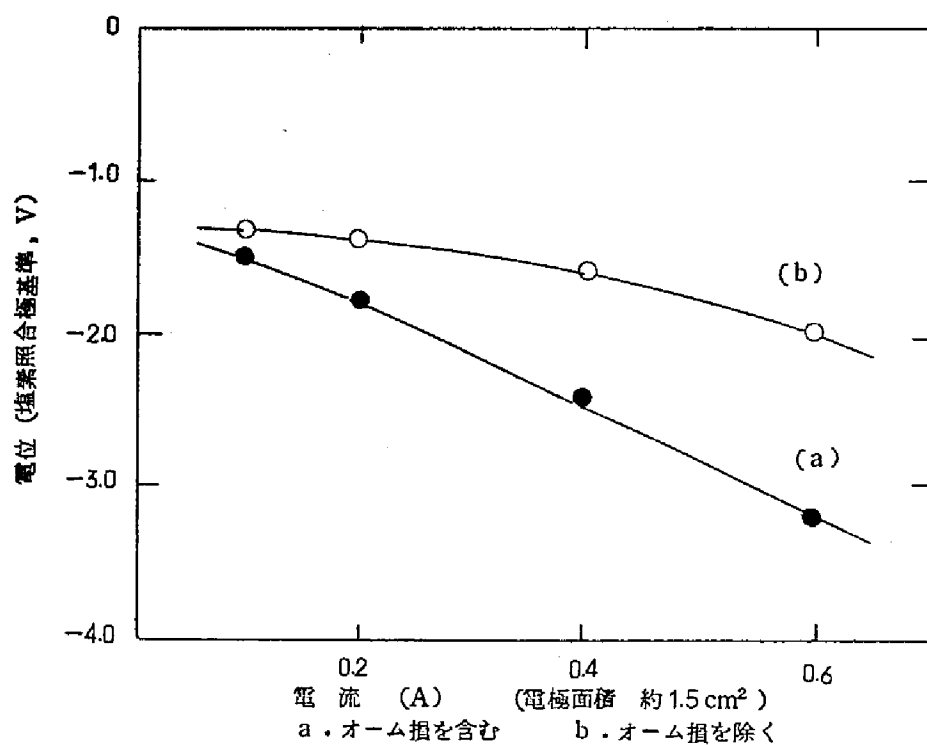


図5-11 塩化水素極の電流-電位特性

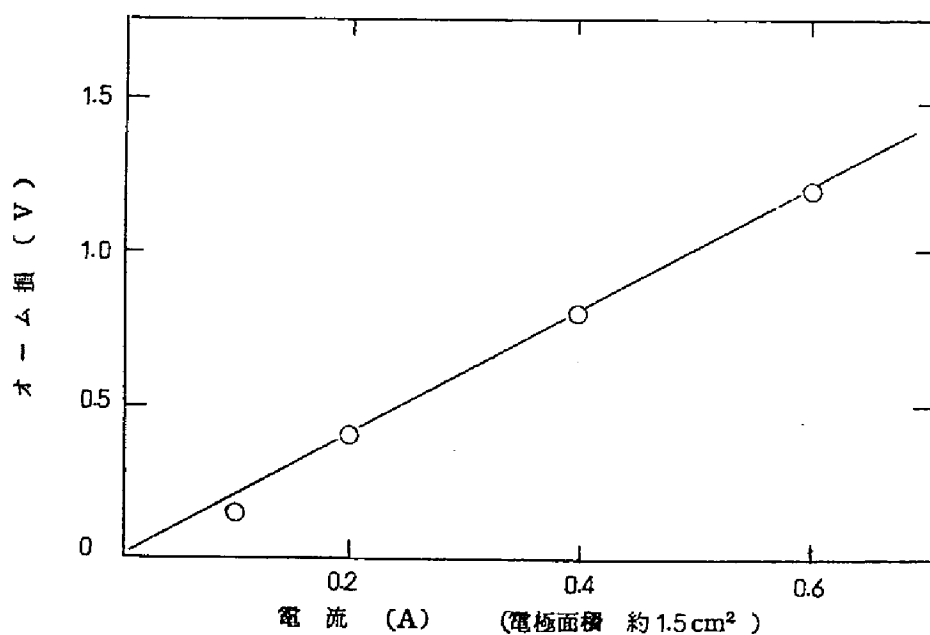


図5-12 塩化水素極のオーム損

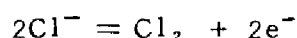
に示すが、結局、電解時にあらわれる過電圧の大部分は陰極反応の遅れにもとづくものであることがわかる。

従って、今後電解槽電圧の低下を目標に研究をすすめていくに際しては、オーム損の減少をめぐることは別個に、陰極における過電圧の究明を重点的に行なうべきである。

第3節 結 論

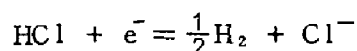
塩化リチウム-塩化カリウム混合溶融塩を用いた塩化水素直接電解法において、両極での挙動を個々に分離して検討し、以下の結果を得た。

(1) 陽極での電位決定反応は



であり、この反応は可逆的で、電極電位と塩素分圧との間ではネルンストの関係が満足される。

(2) 陰極での電位決定反応は



であるが、この反応は可逆性にとほしく、塩化水素と水素の間の分圧の関係の変化に際して、陰極電位はネルンストの式に従った応答を示さない。

(3) 陽極での塩素発生反応の過電圧は非常に小さく、現段階においては大きな問題にはならない。

(4) 陰極での塩化水素還元反応の過電圧は比較的大きく、主として吸着過程をも含めた物質移動過程の遅れに起因するものであり、その究明が必要である。

(文 献)

- (1) H.A.Laitinen and J.A.Plambeck, J.Am.Chem.Soc.,
87, 1202 (1965)
- (2) 吉沢四郎・竹原善一郎・中西洋一・電気化学 35 225 (1967)

第6章 陰極での二，三の現象*

前章までの一連の研究において、陰極反応をいままじ詳細に検討すべきであるとの結論に達した。

本章では、陰極での反応を重点的に研究して、陰極反応における主反応と副反応の果す役割、電極性能の経時変化、最大許容電解電流〔 I_{\max} 〕なる表示、あるいは陰極体積当りの電流〔体積電流密度 (A/cm^3)〕なる概念などについて現象論的に述べる。

第1節 実験方法

実験装置および電解の方法は従来の通りである。陰極のみの挙動を検討するには、もちろん照合電極を用いるのが望ましいのであるが、第5章でも明らかにしたように、塩素発生極（陽極）における過電圧が非常に小さく、また定常状態での測定値の再現性もきわめて良好であるので、本章で述べる実験では、測定値としてすべて端子電圧の値を採用した。

測定値の間に見られる差違は、第5章の結果からも明らかなように陰極の特性の差違にもとづくものである。

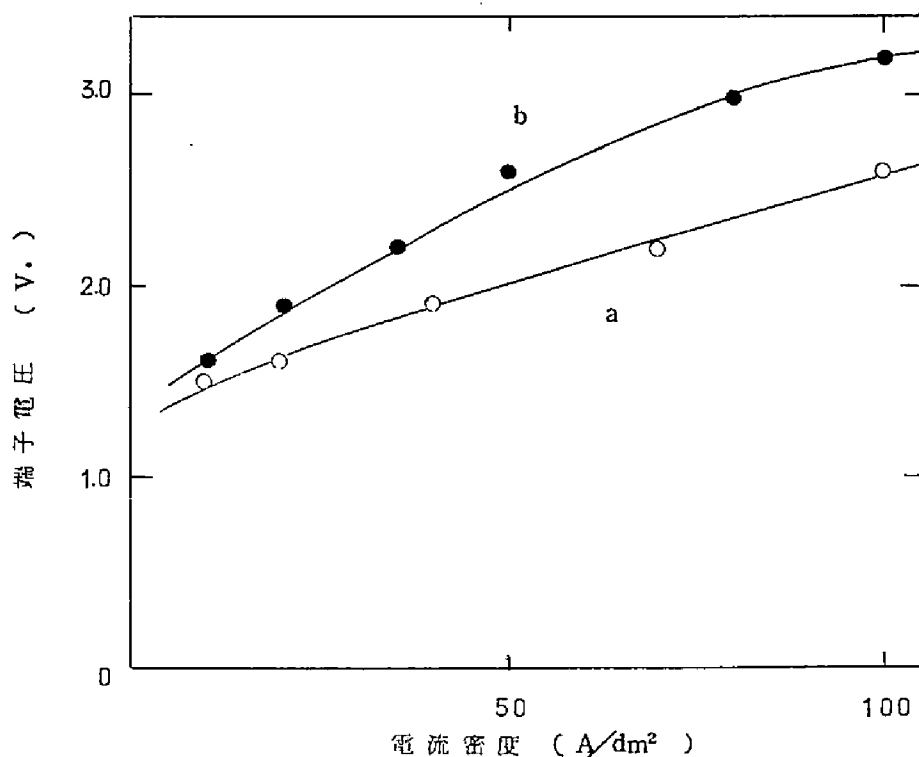
第2節 結果および考察

2-1 電極性能の経時変化

電流-電圧特性を詳細かつ綿密に観察してみると、測定電流密度領域を $200 A/dm^2$ にまで拡張した場合、繰返し実験により電流-電圧特性が次第に悪くなり、ついにはある定常値に達することがわかる。

この変化の一例を、5mm厚の多孔性炭素電極を用いた場合について、図6-1に示す。

* 吉沢四郎，竹原善一郎，伊藤靖彦，岡和吉，電気化学 36 315 (1968)



a. 第1回目の測定値

b. $200A/dm^2$ で分極した後の電極を用いて得られる測定値

図6-1 電極性能の劣化

曲線(b), は定常値に達したときの特性を示す。

しかしながらこの場合, $100A/dm^2$ 以上には電流密度をあげないでくと, 繰り返しの回数によらずに, 高性能を保持したまま, きわめて良い再現性を示す。

この状況を図6-2に示す。

図6-2で実線で示した曲線は, 矢印の方向に電流を増大させていった場合の測定結果である。電流密度が $100A/dm^2$ に達したところで4時間電解し, その後電流を矢印の方向に次第に減少させていき, 点線で示した曲線を得た。なお, この測定における全所要時間は8時間であった。

このような領域での電圧の経時変化はほとんどみとめられず, また, 電極の消耗も肉眼ではほとんど観察されない程度であり, 長時間にわたる連続運転の可能性も充分期待され

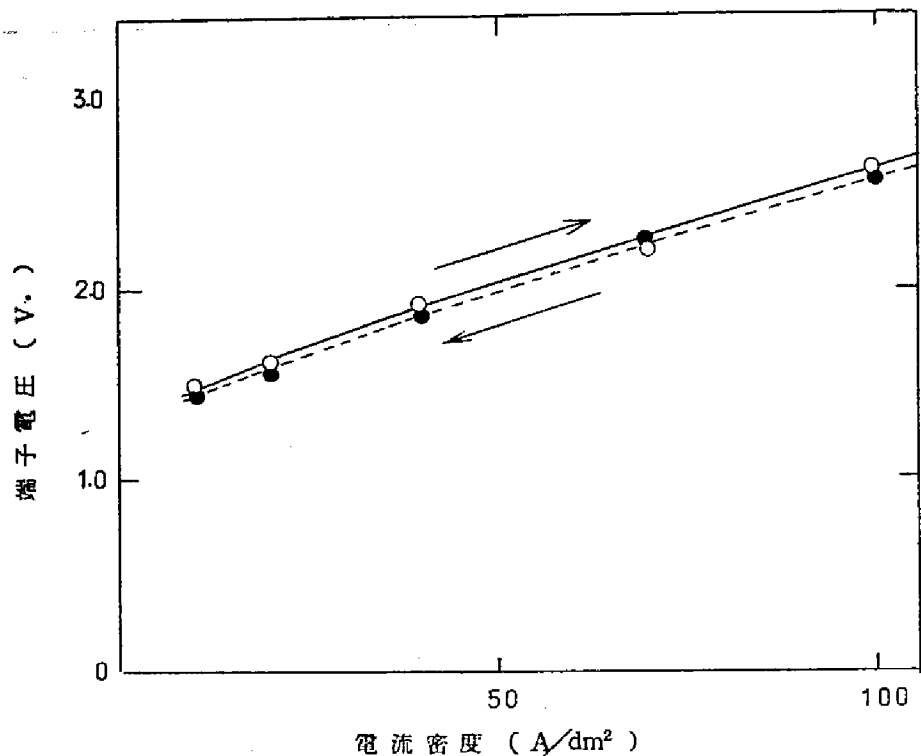


図6-2 電解電流100A/dm² 以下での測定値の再現性

るものと思われる。

いったん電流密度を上げすぎると (たとえば200A/dm²)、図6-1にみられるように不可逆的な性能劣化がみられる。

このような現象の生じる原因としては

- (I) リチウムの析出反応による電極の劣化
- (II) 電極の電解浴による濡れ
- (III) 炭素表面の状態の変化

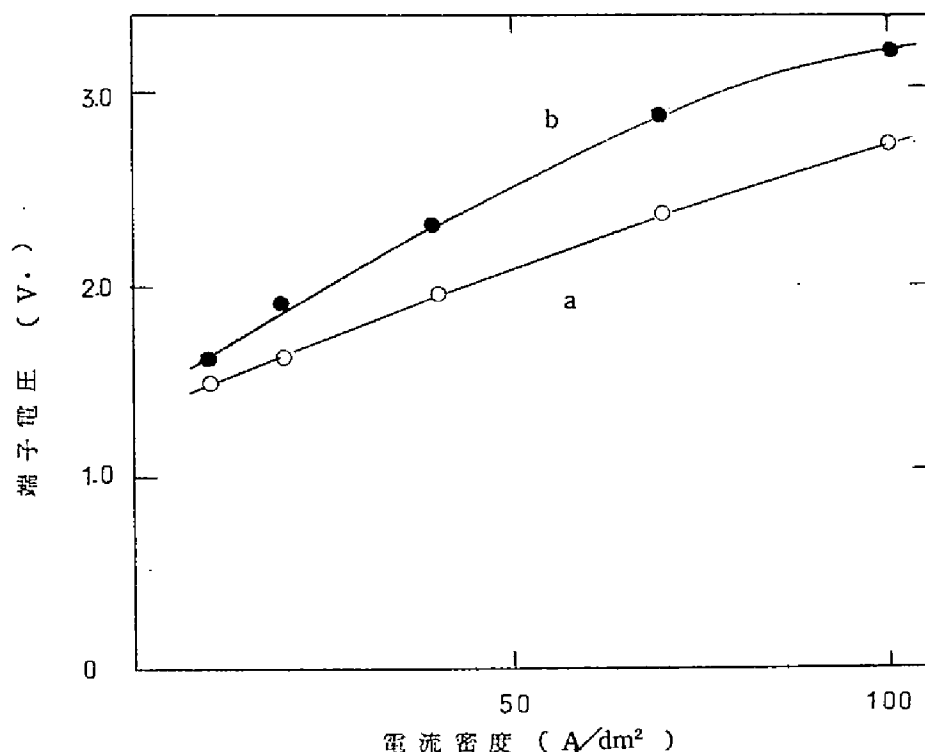
などが考えられ、これらが複雑に関連しあっているものと思われる。

(II)なる現象は、ポーログラフイーの残余電流の一原因として考えられているような、リチウムの pre-deposition が起り、これにより炭素が化学的に侵蝕され、同時に多孔性炭素の構造が変化するために生ずると考えられる。

このことは、性能の劣化した電極を、実験後詳細に観察してみると、多孔性炭素がかなりもろくなっていることからわかる。

④なる現象は一般のガス拡散型電極の場合と同様に電極の電解浴による濡れ現象によって電極内での気体-液体-固体三相界面の形成が妨げられ、その結果電極反応有効面積が減少するために生ずると考えられる。

⑤については、繰り返し実験により特性の悪くなった電極を実験終了後、水洗、乾燥し数日間放置した後に使用すると特性の回復がみとめられたことより推測される。この状況の一例を図6-3に示す。しかしながら、炭素表面の状態の変化の原因等については現在のところ明らかではない。



a. $200\text{A}/\text{dm}^2$ で分極した後の電極を水洗、乾燥後再使用したとき。

b. $200\text{A}/\text{dm}^2$ で分極した後の電極を使用したとき。

図6-3 種々の電極条件での、電流-電圧特性

2-2 最大許容電解電流 (I_{\max})

工業的見地からすれば、端子電圧の低下への努力は宿命的な課題であり、その意味からすれば、ほとんど塩化水素ガスの直接電解還元反応のみが起っていると考えられる、図6-1の曲線aでの領域において電解を行なうのが最も望ましく、この領域の拡張にこそ研究の主力をそそぐべきであろう。しかしながら、最終的な目標はそこにあるにせよ、ある程度性能の劣化した電極での陰極反応を詳細に検討しておくことが必要と思われる。このことは、将来の研究に対する指針を与えると同時に、本法での可能性の限界を明確にするという点でも、きわめて有意義であると考えられる。

さて、電解電流値を増大させていった場合、ある電流値以上になると多量のリチウムの析出がみとめられ、電解浴の顕著な黒変がみられる。

この場合、析出したリチウムが陰極室内に粒子として懸濁し、あるいは金属霧として溶解するために、陰極室内の電解浴は電子伝導性を持つようになり、その結果みかけの抵抗がかなり減少するが、電解電流を切断してから数分間塩化水素ガスを供給しつづけると、再び抵抗値は増大してもとの値にもどる。

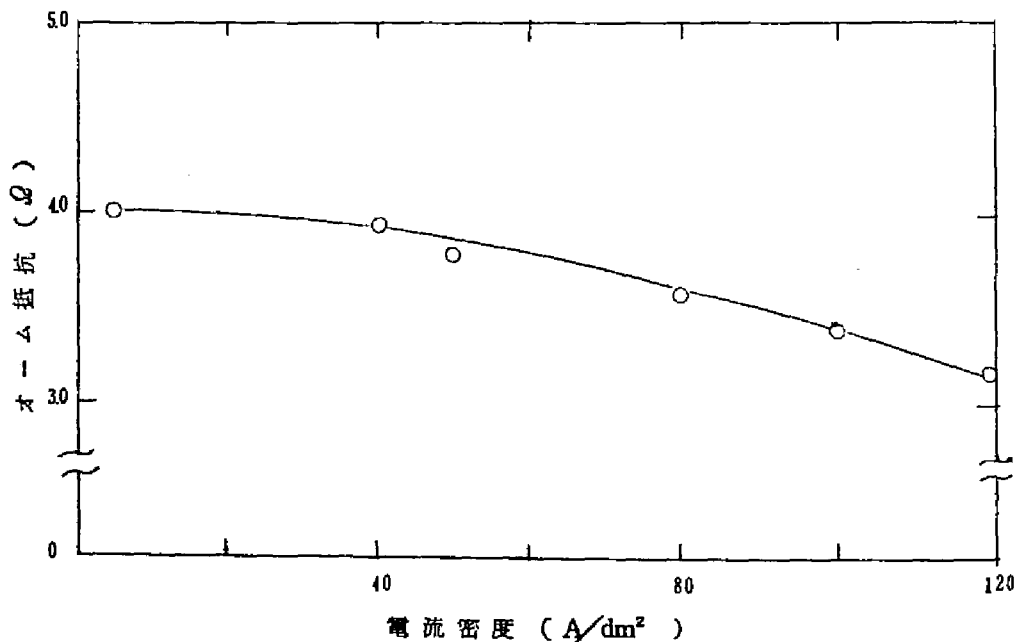
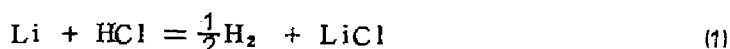


図6-4 電流密度とオーム抵抗の関係

すなわち、



なる反応により、リチウムが消費されるものと考えられる。参考のために、電解電流切断直後の抵抗を各電流密度につき測定した結果を図6-4に示す。40A/dm² 程度以上の電流密度になると抵抗成分の減少がみとめられる。

リチウム析出は電極性能劣化の最大原因であり、また、電解槽の損傷や電流効率の低下にもつながるので、極力避けなければならない。しかしながら、これが浴中に均一に溶解もしくは分散している程度では、浴の電子伝導性については影響を示すが、電極の破損や電解槽の損傷はかなり長時間（約10時間）の電解においてもほとんどみとめられず、長時間の電解にも十分耐え得ることがわかった。

ところが、電解浴が短時間（5～10分）のうちに顕著に黒変するような電流値にまで電流を増大すると、電極の破損がみとめられるようになった。従って、この電流値をこえた電解操業は行なえない。この電流値をもって最大許容電解電流〔I_{max}〕なるものを定義する。

いま、ガス状塩化水素が電極表面を洗い、浴中にも吹き出しているような状態を保つと、この I_{max} はかなり大きくすることができる。^(*) このことから、副反応の結果析出したリチウムが、ガス状塩化水素と純化学的に反応して、塩化リチウムと水素になる(1)式で示した反応の起っていることが推定される。

I_{max} は当然のことながら供給塩化水素ガスの単位時間当りの流量に関係し、流量の増加とともにいちじるしいのびを示すが、ある程度以上の流量では、もはや流量によらず一定値を保つようになり、それ以上ののびを示さない。この状況を図6-5に示す。

電解を行なう際、I_{max} の80%以下の電流密度で行なえば、連続20時間の通電においても何ら電極の損傷はみとめられなかった。

一方、I_{max} 近傍の電流で電解を行なった場合には、電極が一部崩壊するが、この崩壊する箇所は、必ず尖った部分である。この部分ではエッジ効果によって電流密度が局所的に高くなっているために、電圧の局所的な増大が起り、リチウムの析出が促進されている

(*) この場合、電流-電圧特性そのものは流量によってほとんど変化しない。

ものと考えられる。析出したリチウムが炭素電極を侵蝕するのである。従って、均一な電流分布を得るように電極の形状を工夫すれば、 I_{\max} はかなり大きくすることができると期待される。また、電極内部への塩化水素ガスの分散性をよくすれば、 I_{\max} は増大するであろうと思われる。

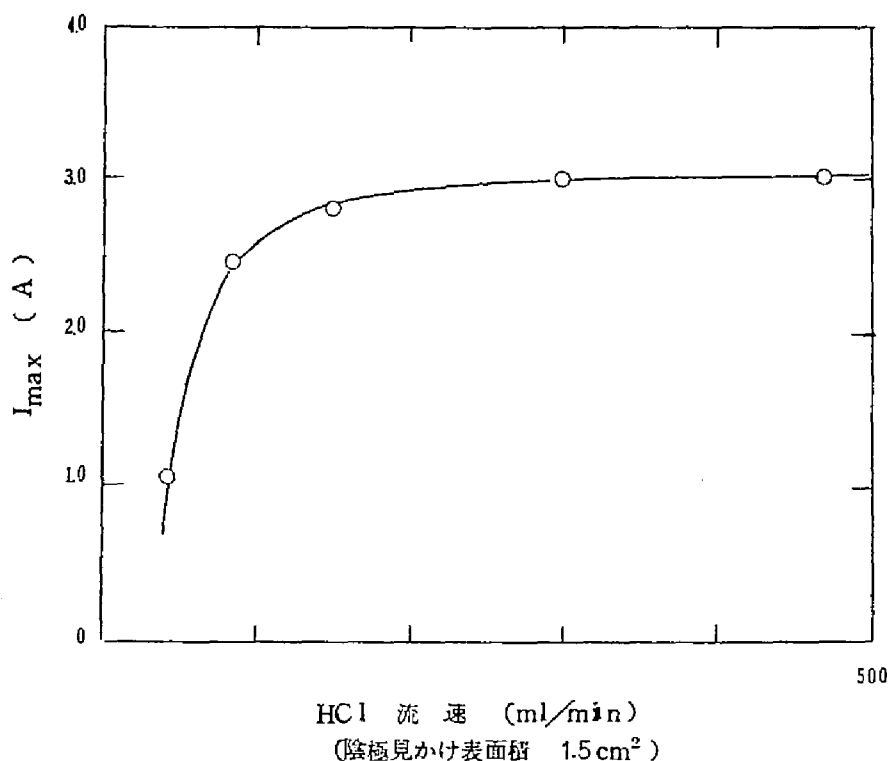


図 6-5 HCl 流速と I_{\max} の関係

2-3 体積電流密度について

図 6-1 の曲線 b で示したような、電極性能の劣化したような状態では、リチウムの析出とそれに引きつづいて起るリチウムと塩化水素ガスの純化学的反応による水素の発生反応が主反応となっているものと考えられる。

このような条件のもとでは、一般のガス電極反応の場合のような三相界面の形成はそれほど必要不可欠な条件とはならず、多孔性電極の内部で均一に反応が起り得ると近似的に考えることができる。すなわち、塩化水素ガスの供給が均一に行なわれている場合には、

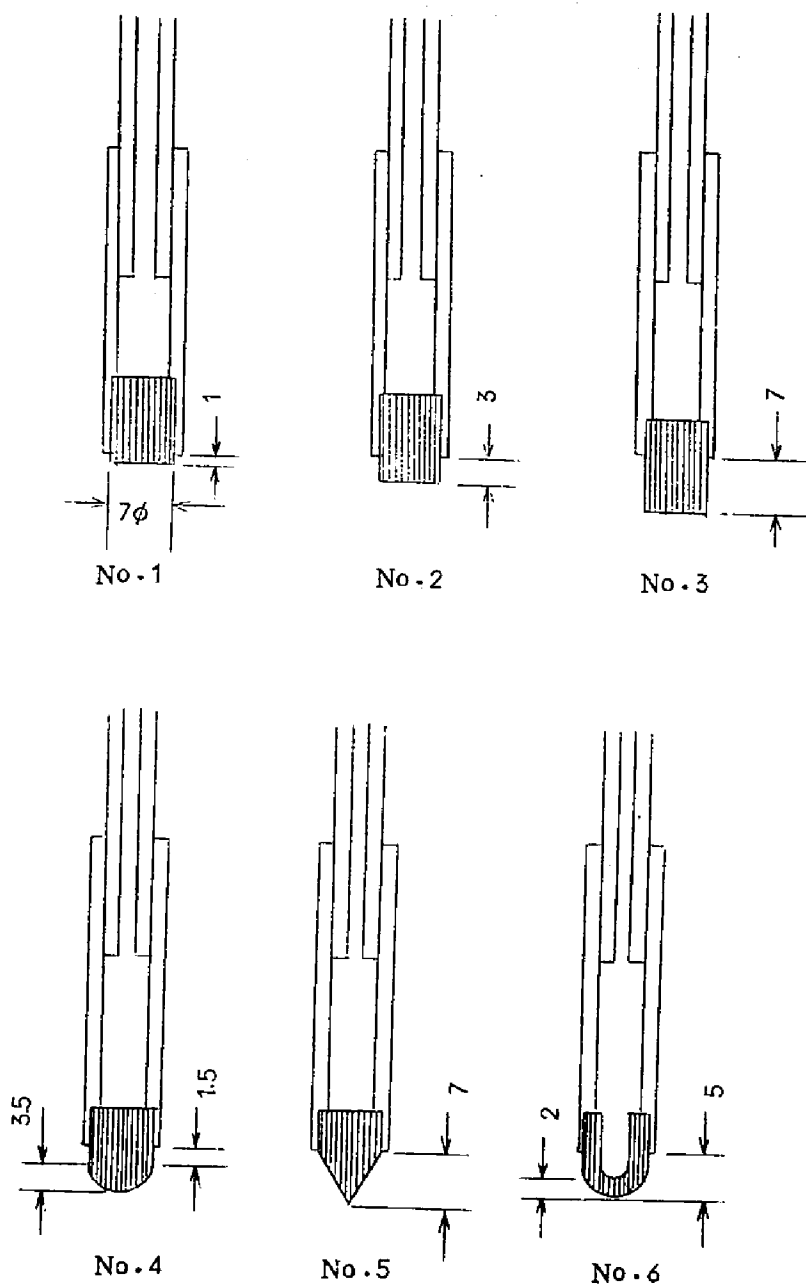


図6-6 種々の陰極構造 (単位 ; mm)

電流-電圧特性は陰極に用いる多孔性炭素電極のみかけの体積に大きく左右されるものと考えられる。このような推定のもとに以下の実験を行なった。

実験に用いた多孔性炭素電極の形状を図6-6に示す。図6-1の曲線bに相当するような状態で、電極No.1, No.2, No.3についてそれぞれ求めた電流-電圧特性を図6-7(a)に、また、No.3, No.4, No.5についてそれぞれ求めた電流-電圧特性を図6-7(b)に示す。

図6-7(a)および(b)から、電極No.3がもっとも良い特性を示すようにみえるが、ここで、電極の単位体積当りの電流という新しい単位 [A/cm^3] を導入してプロットしてみると、すべての電極についての電流-電圧特性はほぼ同一となる。

図6-8(a), (b)にこれを示す。

この場合、体積としては、浴中に露出する部分だけをとった。実験終了後の観察の結果

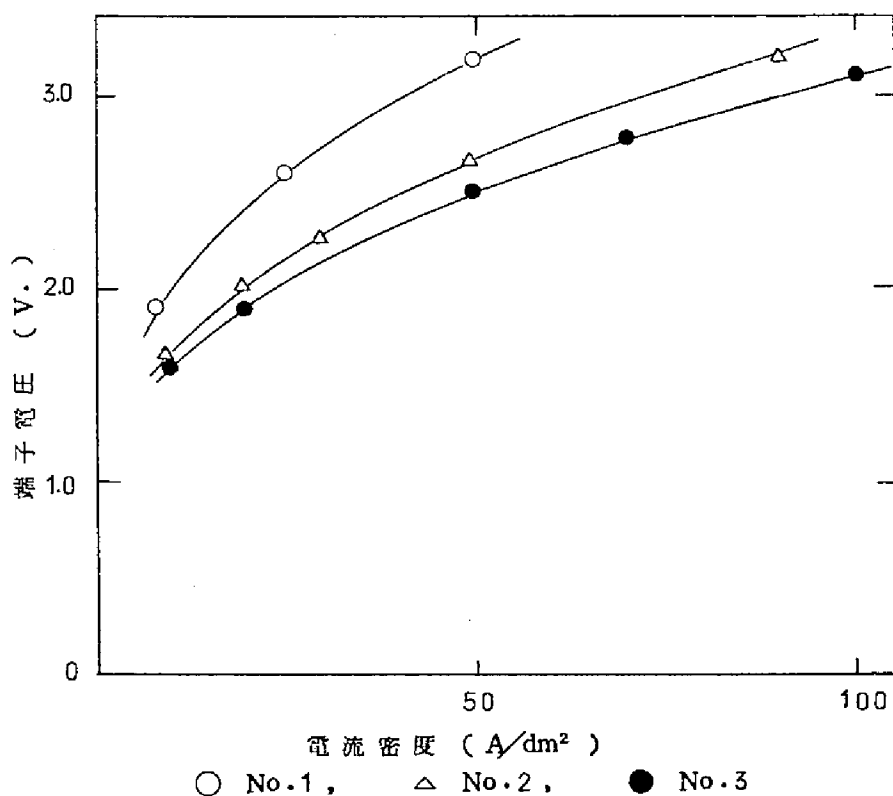


図6-7(a) 種々の陰極を用いたときの、電流-電圧特性

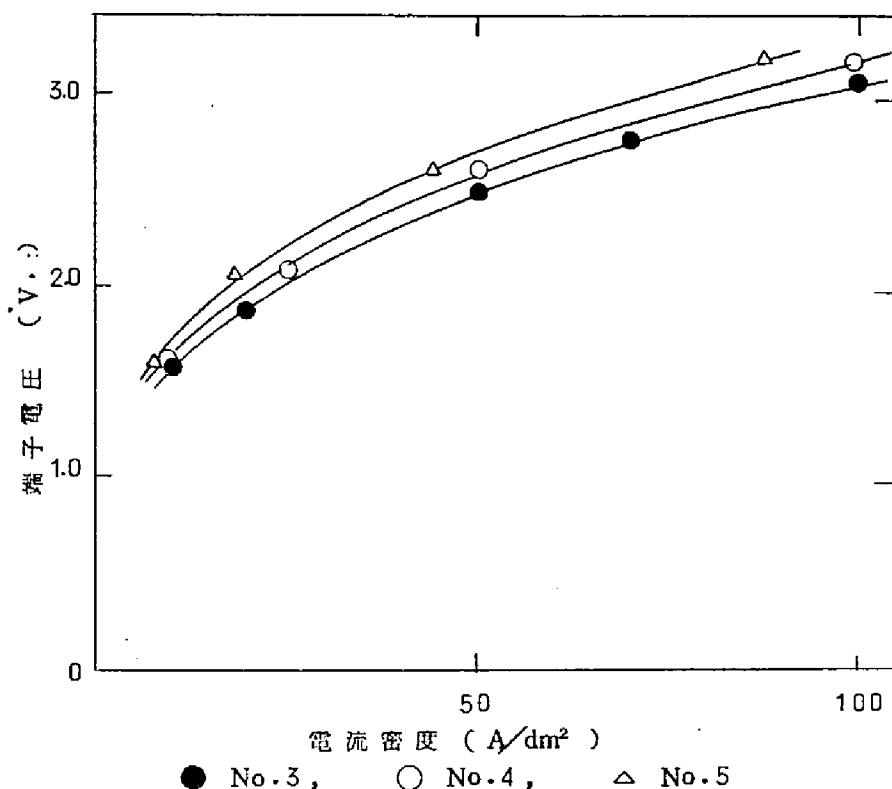


図6-7(b) 種々の陰極を用いたときの、電流-電圧特性

から、露出していない部分には電解液の浸透はまったくみとめられず、従って、電極反応には関与していなかったものと考えられる。

電流-電圧特性は、電極の外形の差異にもとづく電流分布の変化にはあまり影響されずむしろその見かけの体積につよく影響されるようである。ただし、このような現象は、電極内の各部に塩化水素ガスが十分に供給されている場合にかぎられる。従ってその体積は大きくすればするほどよいというわけではない。

もう少し厳密に検討するために、No.4とNo.6なる組合せで、電流-電圧特性の比較を行なった。この場合、外面的な形状は全く同じであるので、形状要素および表面積要素は同一で、ただ体積要素のみに差異がある。

得られた電流-電圧特性を図6-9に示す。

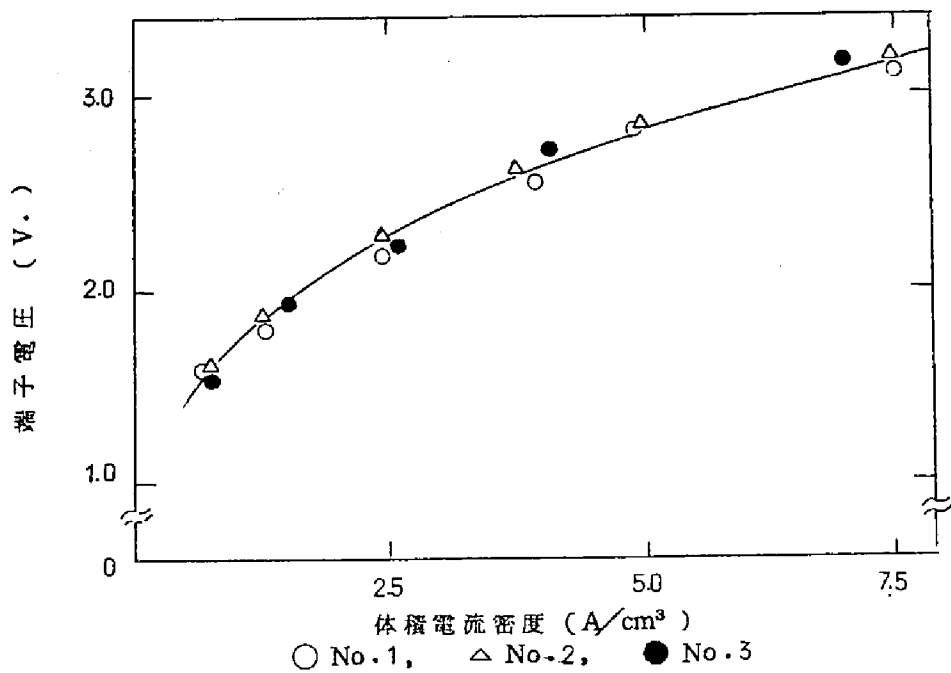


図 6-8(a) 体積電流密度と端子電圧の関係

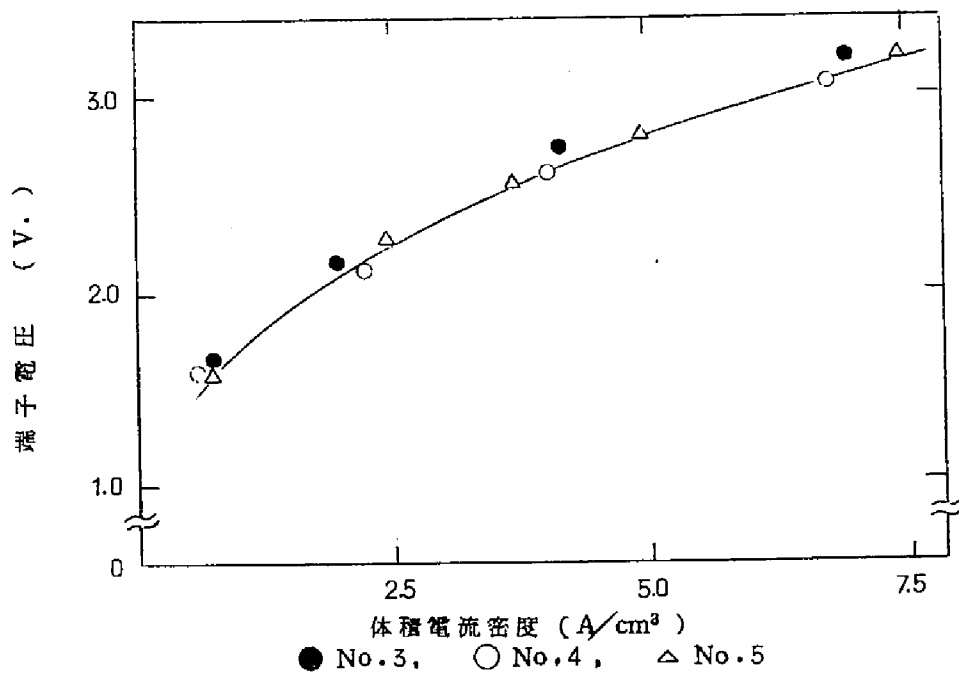


図 6-8(b) 体積電流密度と端子電圧の関係

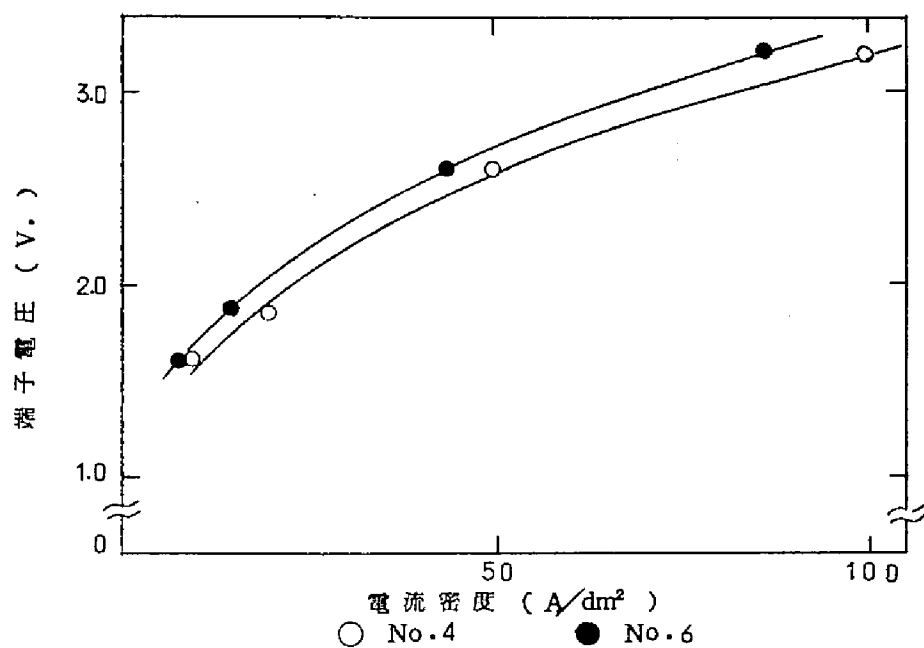


図 6-9 種々の電極を用いた場合の電流-電圧特性

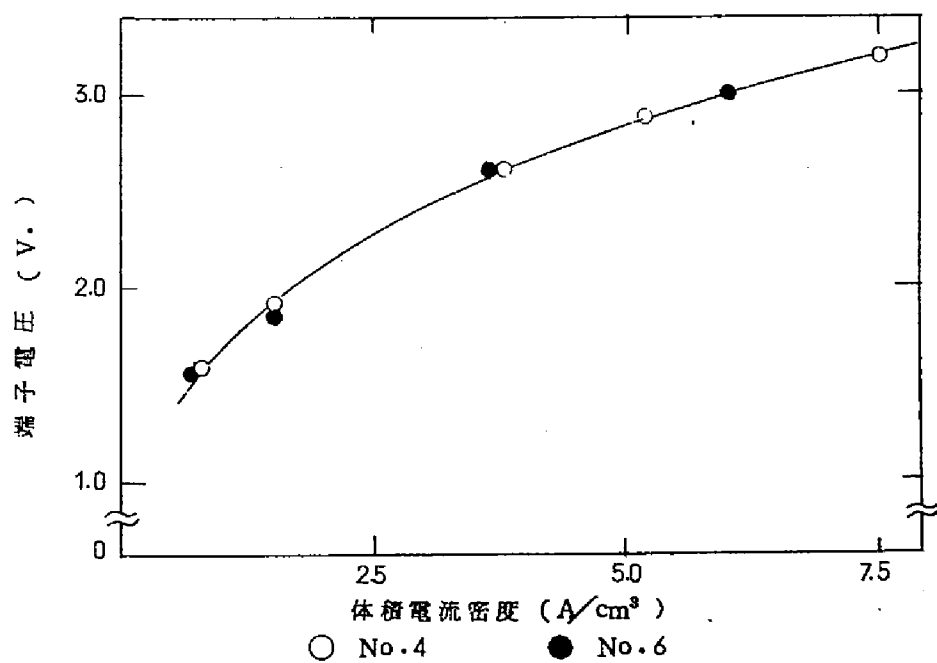
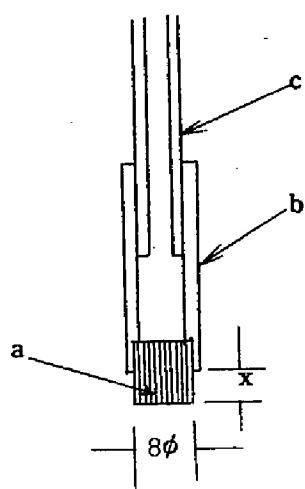


図 6-10 体積電流密度と端子電圧の関係



a 多孔性炭素電極

b 炭素継手

c 炭素導管

$x=1, 2, 3, \dots, 9, 10\text{mm}$

図6-11 陰極の構造(2)

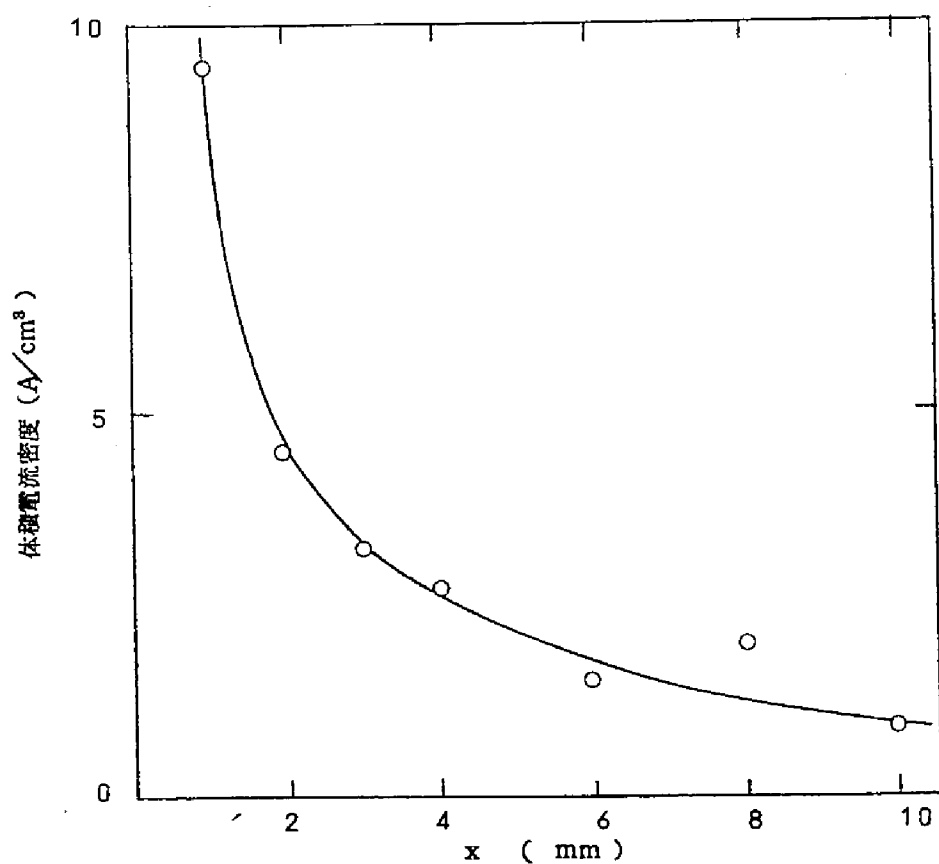


図6-12 体積電流密度と陰極厚さの関係

A/cm^2 の単位でプロットしなおしたものを図 6-10 に示す。やはり、ほぼ同一の電流-電圧特性を示している。

ただし、図 6-1 の曲線 a に代表されるような高性能を示す領域では、このように単純な一般則は成立しない。すなわち、塩化水素ガスの直接還元反応が主反応となっていると思われるような電圧領域では、一般のガス電極反応と同様に、三相界面の形成が大きく影響するようである。

図 6-11 のような各種電極を用いて、陰極電位を $-1.8V$ (塩素照合電極基準) に設定して、図 6-1 の曲線 a のような状態の領域で電解を行なった場合に流れる電流は、電極のみかけの体積に比例しない。つまり、単位体積当りの電流値がすべての電極について等しくならない。この状況を図 6-12 に示す。

このような場合には、三相帯を形成する領域の範囲というものが大きな因子となってくるものと思われるが、定量的な取扱いはきわめて困難である。

第 3 節 結 論

塩化リチウム-塩化カリウム混合熔融塩を用いた塩化水素直接電解法において、陰極の問題に重点を置いて検討し、以下の結果を得た。

(1) $100A/dm^2$ 以下の電流密度での電解では、塩化水素ガスの直接還元反応が主反応となり得るが、この場合には気体-液体-固体の三相界面の形成を十分心がけねばならない。

(2) いったんリチウムの析出がはじまると、電極性能は劣化する。この場合は主としてリチウムの析出とそれにつづくリチウムと塩化水素の純化学的反應による水素の発生という経路で反應が進行するようになる。

(3) リチウムの析出が顕著にみられるようになる電流値、すなわち最大許容電解電流 $[I_{max}]$ の大小は、供給塩化水素ガスの流量に依存する。

(4) リチウムの析出をともなった反応の場合、電流—電圧特性は陰極の見かけの体積に依存し、体積電流密度なる概念を導入することができる。

第 7 章 触 媒 の 効 果*

熔融塩を電解浴として塩化水素ガスを直接電解し、陰極から水素、陽極から塩素を得る方法に関する前章までの一連の研究において、陰極反応過電圧の高いことが、槽電圧の増大や副反応の誘起につながる、最大の難点であるとの結論を得た。

本章においては、陰極過電圧を減少せしめることを目的として、電極上に、あるいは電解浴中に触媒を金属のかたちで、あるいは塩のかたちで添加し、それらの過電圧におよぼす効果、あるいは電流効率にあたえる影響について検討した結果を述べる。

第 1 節 実 験 方 法

実験に用いる装置は、前章までに述べてきたものを目的に応じて使い分けた。

電解浴には、塩化リチウム (58mol%) - 塩化カリウム (42mol%) 混合熔融塩を用いた。

陽極には黒鉛を用い、陰極および照合電極には、日本カーボン製多孔性炭素 (p150, 前出) を炭素質導管の先端にとりつけたものを用い、電解浴の温度は 450 °C に保って実験を行なった。

電解の方法は従来の通りであり、電極リードおよび電解浴などのオーム損による電圧降下は、シンクロスコープを用い、開路時の電位の過渡現象を観測することにより求め、測定電位に補正を加えた。

表 7-1 各種触媒添加条件

触 媒	含 浸 用 塩	熱処理温度	熱処理時間
Ag	AgNO ₃	500 °C	2 hr
Ni	Ni (NO ₃) ₂	400	2
Co	Co (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	500	2
Pd	PdCl ₂ · 2H ₂ O	650	3
Pt	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	650	3

*吉沢四郎, 竹原善一郎, 伊藤靖彦, 岡和吉 電気化学 36 527 (1968)

陰極用多孔性炭素極に種々の触媒金属を添加する方法は、炭化水素—塩素燃料電池の炭化水素極に触媒を添加する場合と全く同じ方法によった。⁽¹⁾

添加条件を表7-1に示す。含浸用塩の濃度は、蒸留水10ml中に、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を1g溶かしたものを基準にして、すべての金属の場合これと同じモル濃度に統一したが、含浸液が未吸収のまま多量に残存したので、定量的な論議はここでは避けたい。

第2節 結果 および 考察

2-1 電解液に各種塩化物を微量添加した場合。

塩酸の水溶液電解の場合に、電解液に10～100p.p.m程度のパラジウムイオンを添加すると、槽電圧がいちじるしく低下するという報告⁽²⁾がある。溶融塩系を用いた本方法の場合にも同様な効果を期待して、主として塩化パラジウム(PdCl_2)の微量添加の効果についてくわしく検討した。

2-1-1 電流—電位特性

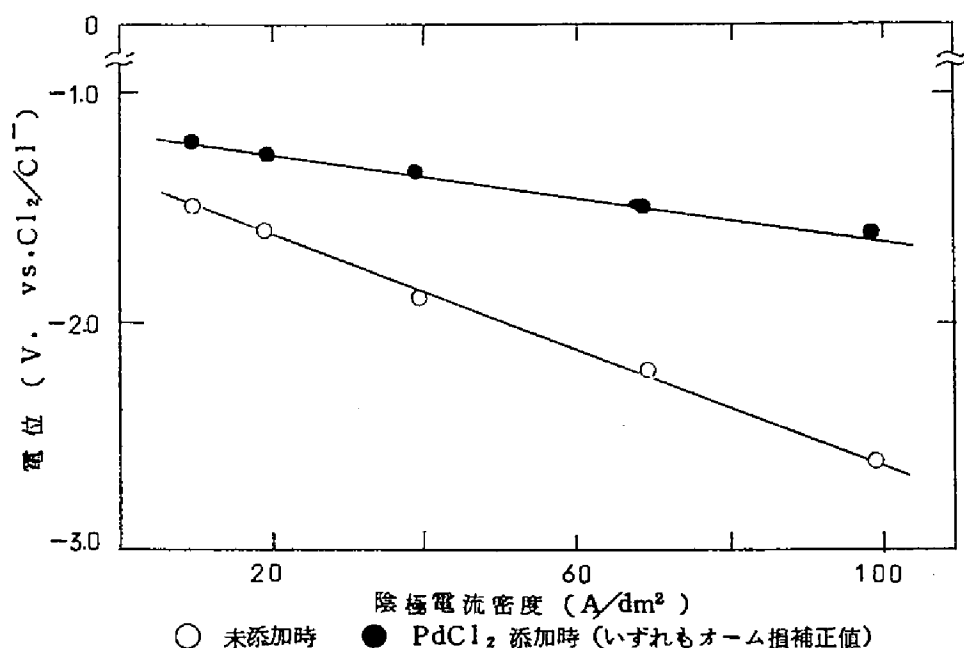


図7-1 陰極の分極特性 (450℃)

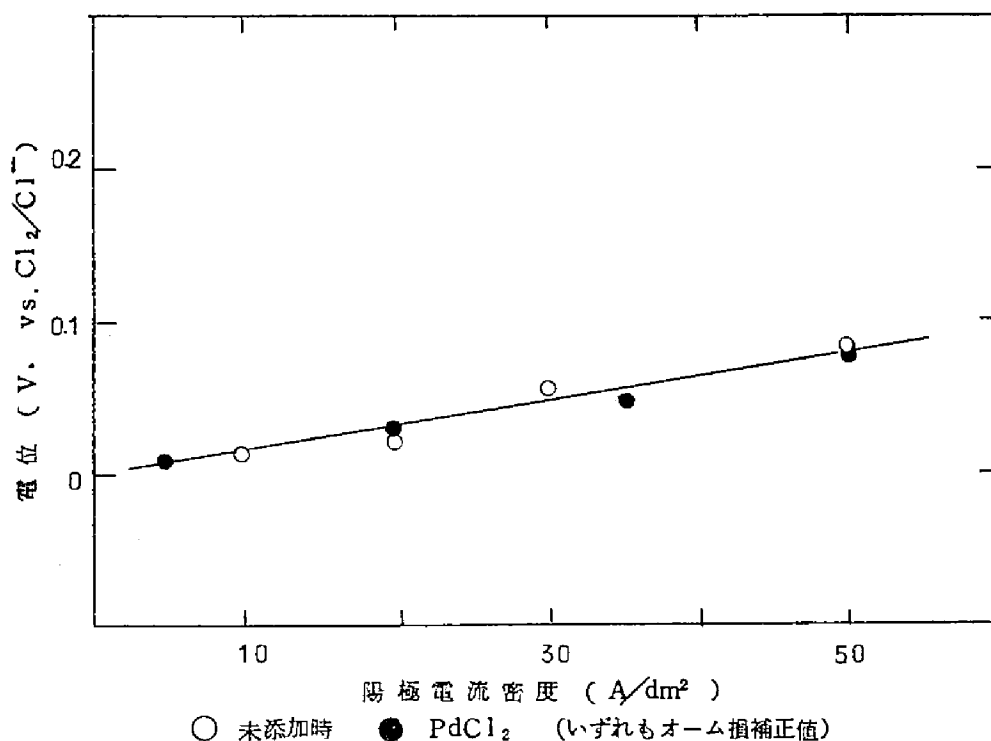


図7-2 陽極の分極特性 (450 °C)

電解浴に対して0.04重量パーセントの塩化パラジウムを添加した場合に得られた陰極および陽極の電流－電位特性を、未添加の場合と比較した結果について図7-1および図7-2に示す。

図から明らかなように、パラジウムイオンを浴に添加することにより、陽極の電流－電位特性はまったく変化しないが、陰極の電流－電位特性がいちじるしく向上した。

なお、塩化パラジウムの添加量を0.01%から0.1%にまで種々変えて実験したが、ほとんど0.04%添加時と同様の挙動を示し、濃度による特性の変化はみとめられなかった。

塩化パラジウムの他に、塩化ニッケル、塩化第一鉄などの微量添加の影響もしらべてみたが、なんら触媒効果を示さず、未添加の場合の電流－電位特性と一致した。

2-1-2 電 流 効 率

2-1-1で述べたように、パラジウムイオンを添加することにより、陰極過電圧を大

きく低下させ得ることがわかったので，ここでは，陰極での水素発生電流効率を未添加の場合と添加した場合について求め，電流効率におよぼす添加物の影響をしらべた。
得られた結果を図7-3に示す。

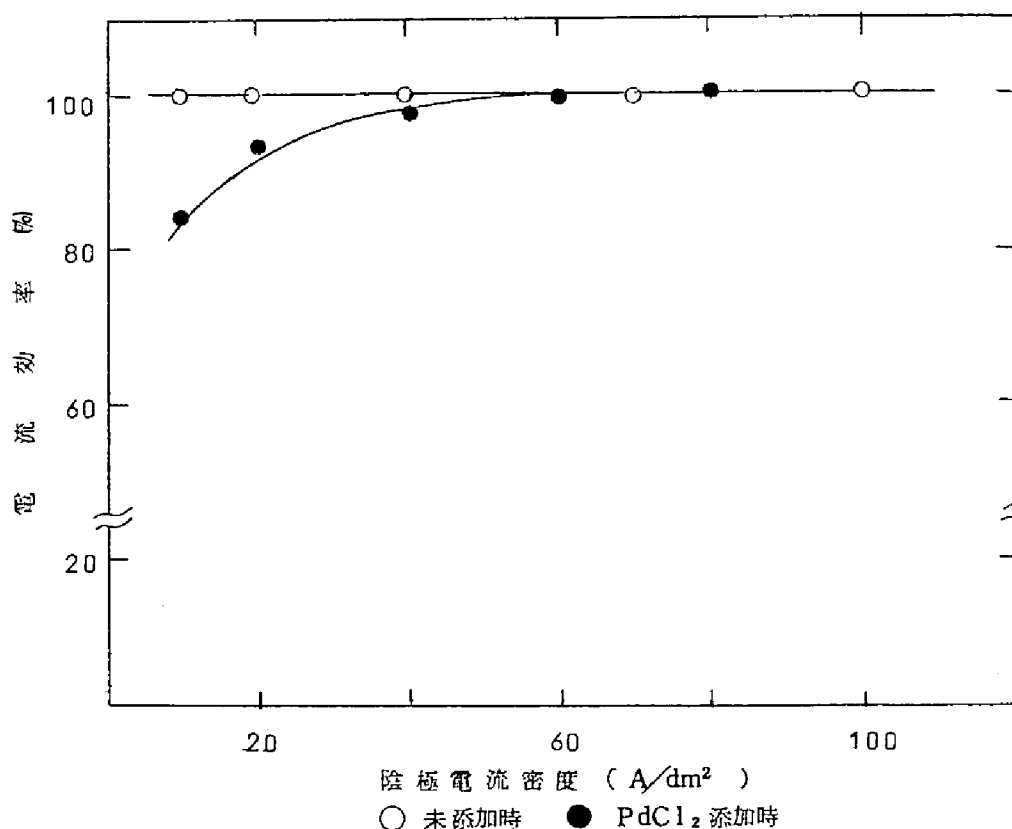


図7-3 水素発生電流効率 (450 °C)

図から明らかなように，未添加の場合には測定電流密度の範囲でほとんど100%の電流効率を示すのに対し，添加した場合には，電流密度の小さいところで電流効率の低下がみられる。

電流密度の小さいところでは，塩化水素の還元反応と並行して，パラジウムの析出反応がかなりの割合で進行しているものと思われる。一方，電流密度の比較的大きいところでは，その電流-電位特性および電流効率におよぼす影響は無視し得るようになることがわ

かる。

2-2 電極への触媒添加

前述したように、浴中にパラジウムイオンを添加した場合、その一部が陰極で金属として電析し、これが触媒能を発揮するという推定にもとづき、ここでは、電極に前もって直接触媒を添加しておく方法をとって、その触媒能の有無を検討した。

添加すべき金属としては、予備実験による材質試験結果および水溶液系において低い水素過電圧を示す金属あるいは高温型燃料電池の水素極用触媒として働く金属を選択の目安として、パラジウムと白金をえらんだ。

また、これらよりも若干水素過電圧の高い、銀についても検討し、それらの触媒能を比

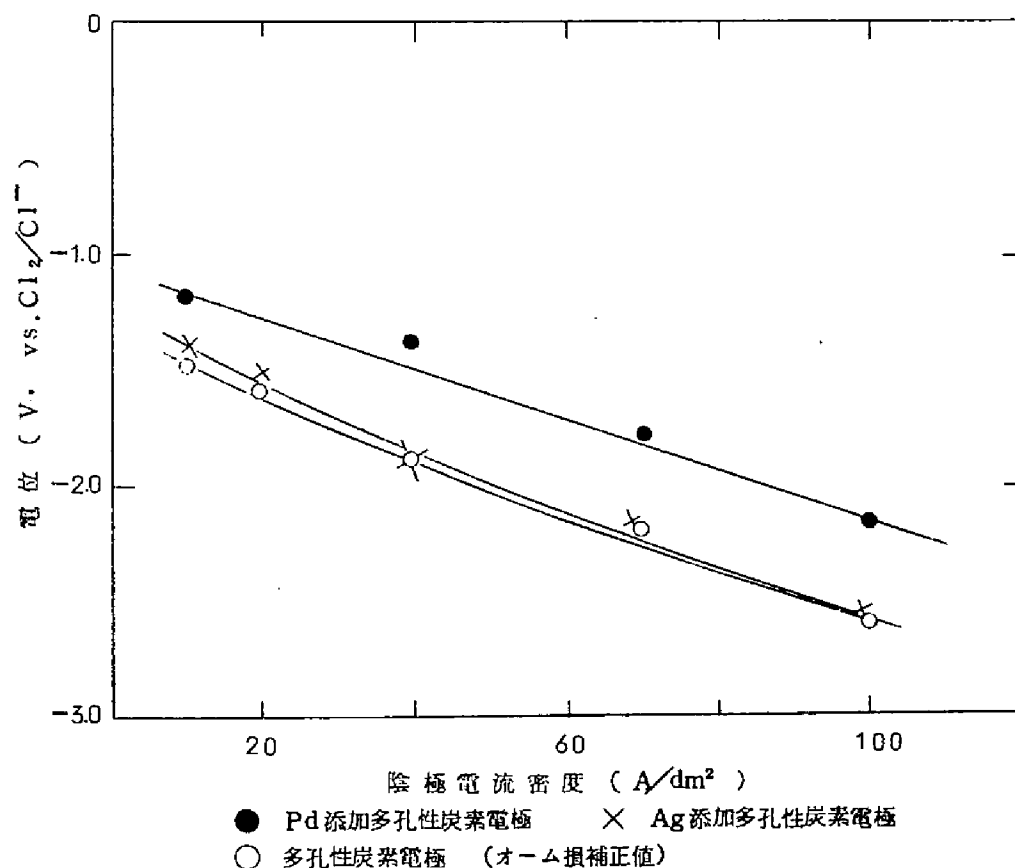


図7-4 Pd, Agの陰分極特性におよぼす影響

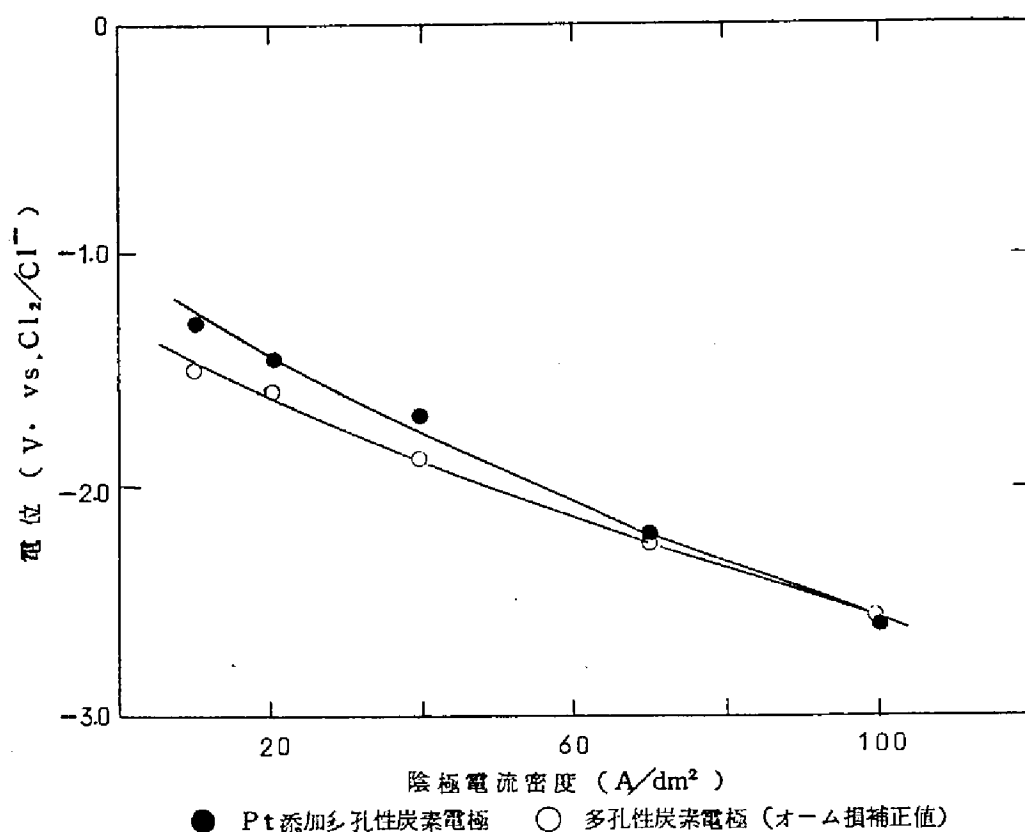


図7-5 Ptの陰分極特性におよぼす影響

較した。

未添加電極との比較を行なった結果について、図7-4および図7-5に示す。

なお、陽極の電流-電位特性、および電流効率などについては、2-1-1と全く同一の結果が得られたので、ここでは省略する。

図7-4から、パラジウム添加の場合には特性の向上がみられるが、図7-5の白金添加の場合には、低電流密度においてはわずかに触媒能がみとめられるが、高電流密度になると未添加の場合とほとんど同一の特性を示すようになり、従ってパラジウムほどの触媒能は示さないことがわかる。

銀の場合には、白金の場合よりもさらに触媒能にとぼしい。

パラジウムの場合、2-1-1の結果と比較すると、その効果が若干小さいが、これは多孔性炭素極への添加量の相違、あるいは付着状態の微妙な相違によるものと考えられ、浴

に添加した場合の方が、電析により、はるかに多量のパラジウムが電極上に効果的に添加されることによるものであろう。

従って、電流効率の損失の少ないこと、添加の際に効率よく電極上に固着させ得ることなどの点から考えて、添加条件さえ適当にきめれば、あらかじめ電極に添加しておいて使用した方が有利であると思われる。

第3節 結 論

以上、パラジウムまたは白金を、電解浴または電極に添加すれば、これらが陰極でのガス状塩化水素の直接還元反応に対して触媒的作用を示し、その結果、陰極過電圧をいちじるしく減少させることができ、とくにこの効果はパラジウムにおいて顕著であることを示した。

本実験では、いずれの場合にも $100\text{A}/\text{dm}^2$ での3～4時間の連続運転において、触媒能の低下がまったくみとめられなかった。

本格的な寿命試験の結果をまたねばならないが、これらの金属触媒が陰極で作用することから、原理的には、多少塩化水素により化学的侵食をうけて浴へ塩化物の形で溶解しても、ふたたび電極上に電解析出し、溶解と析出をくり返すことになり、また、金属の形のまま浴に溶解したとしても、浴中に分散した塩化水素と反応して塩化物になり、上述の場合と同様の結果となるので、結局、これらの触媒能はかなり長期にわたって持続することが期待される。

(文 献)

- (1) 吉沢四郎・竹原善一郎・伊藤靖彦・小山嘉一 電気化学 35 784 (1967)
- (2) 旭ガラス英国特許 1,004,207 (1965)

第 8 章 工業化への試み*

前章までの一連の基礎研究の結果、塩化物熔融塩を電解浴としてガス状塩化水素を直接電解する方法に対して工業化への見通しを得たので、スケールアップへの第一段階として 20A 容量のベンチスケール電解槽を試作し、その作動特性についてくわしく検討した。初期の電解槽は、運転時の槽内の状態を詳細に観察できるように、硬質ガラスで作製した。安全運転の見通しがついて後、さらに第 1 節に述べるような電解槽へと進んだ。

電流効率については、ほぼ満足すべき結果が得られたが、槽電圧にはまだまだ低減の余地があり、また、原料塩化水素の水素への変換率も低いなど、検討すべき点が多く残されている。しかし、一応長期にわたる運転の可能性も確認し、所期のデータを求めることができたので、これらの結果について述べる。

第 1 節 実験装置および方法

本実験に用いた電解槽を図 8-1 に示す。陽極には黒鉛を、陰極には多孔性炭素（日本カーボン製 p-130、孔の平均径 85μ 、気孔率 50%）をそれぞれ用いた。陰極多孔性炭素と炭素質導管の接続には、カーボンセメントを用いた。これらの電極の見取図を図 8-2 に示す。

電解浴には、塩化リチウム（58mol%）-塩化カリウム（42mol%）混合熔融塩（4.54kg）を用いた。なお、試薬はいずれも市販の一般試薬を用いた。

原料塩化水素は、図 8-3 に示すように、市販の塩化水素ボンベから流量計を通し、ガス溜めのところで 6 本に分けて、各陰極に一定量の塩化水素を供給するような方式で供給した。

上記混合塩を熔融（熔融には 7 時間を要した）後、6 本の陰極に塩化水素を吹き込みつ

* 電気化学投稿中

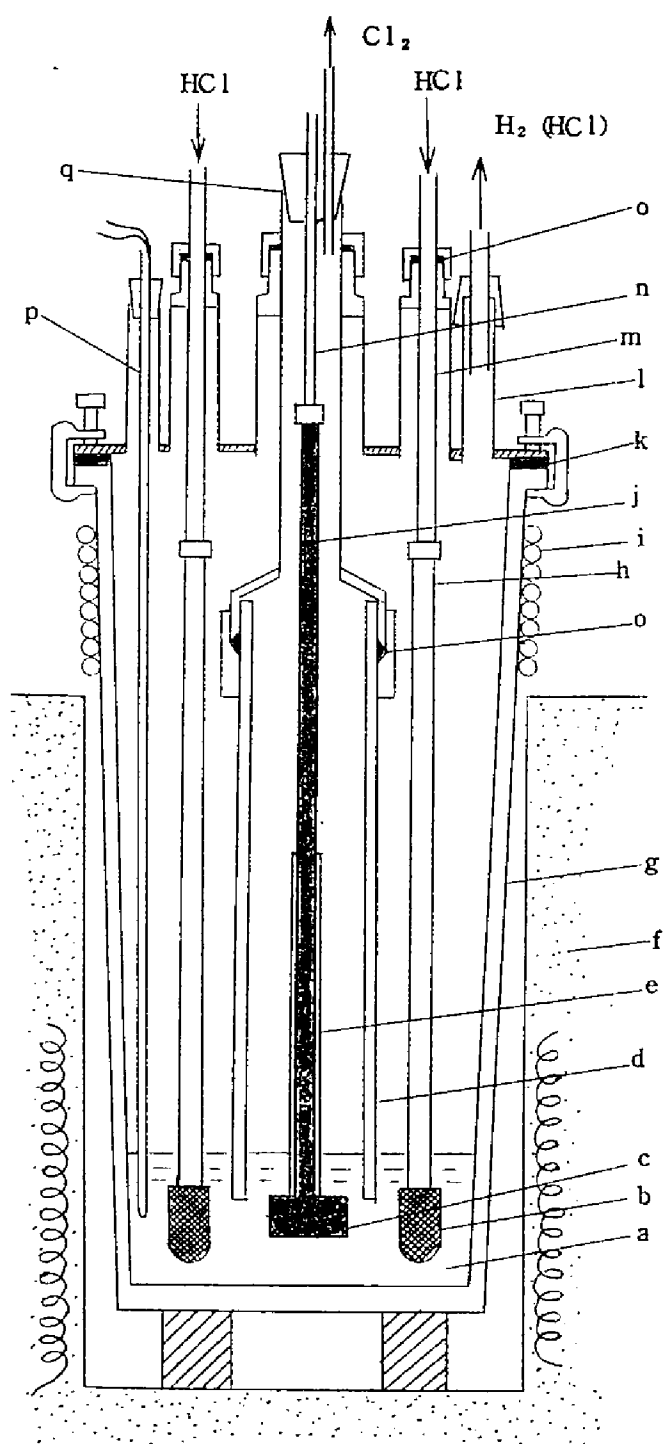
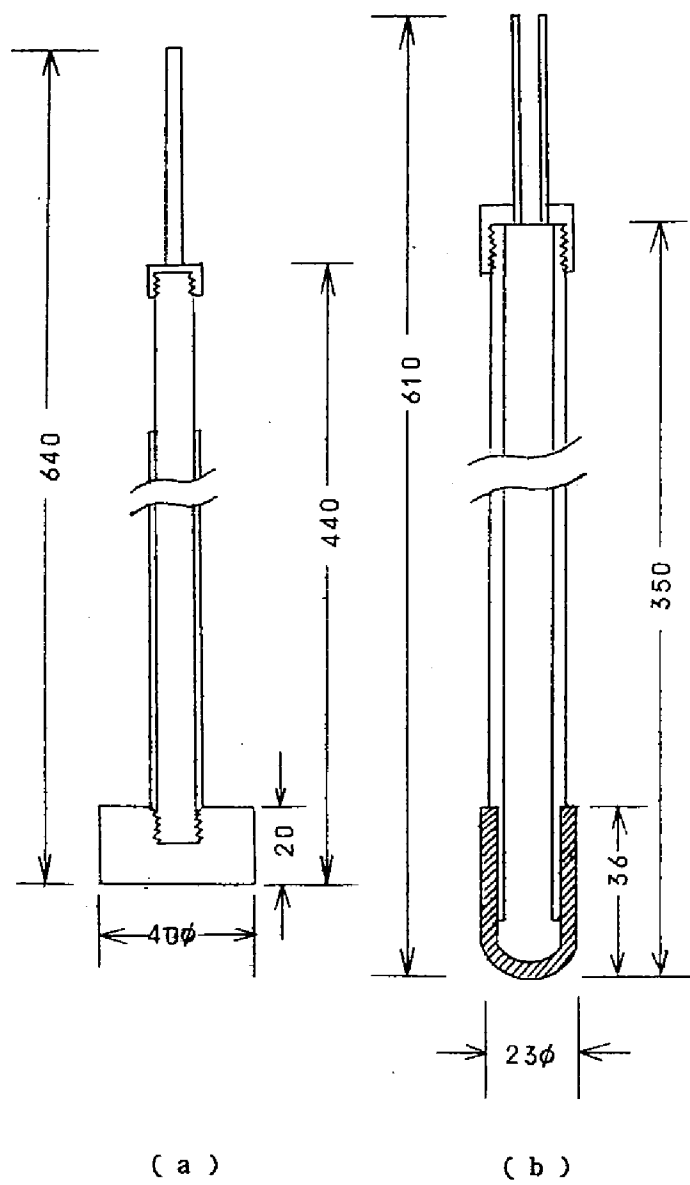


図8-1 20A電解槽（直接法）

- a. 電解浴 (LiCl-KCl)
- b. 陰極 (多孔性炭素)
- c. 陽極 (黒鉛)
- d. スカート (N.C燃焼管)
- e. 保護管
- f. 電気炉
- g. 槽体 (陶器)
- h. 陰極リード
(炭素質導管)
- i. 冷却用銅管
- j. 陽極リード (黒鉛)
- k. テフロン・パッキング
- l. フタ (ステンレスSUS27)
- m. 陰極リード
(ステンレス管)
- n. 陽極リード
(ステンレス棒)
- o. 石棉パッキング
- p. 熱電対保護管
- q. シリコン・ゴム栓

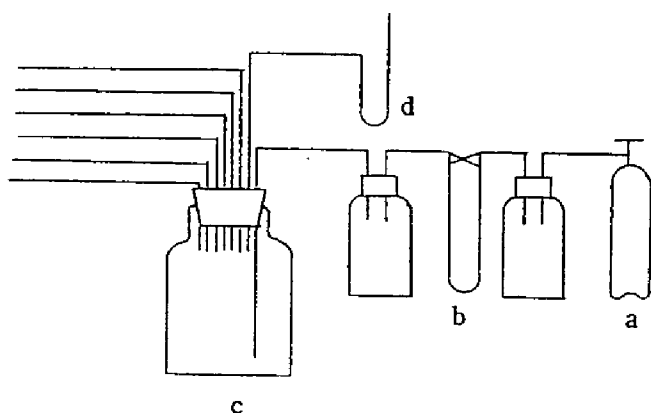


(a)

(b)

(a) 陽 極 (b) 陰 極

図8-2 電極見取図 (単位; mm)



- a. 塩化水素ボンベ c. ガス流量調整ビン
b. 流量計 d. 圧力計

図8-3 塩化水素ガス供給フローシート

つ、浴に電極を浸漬し、塩化水素を1時間浴中に吹き込んだ後に、さらに塩化水素を吹き込みつつ、電解を開始した。

直流電源にはセレン整流器を使用し、槽電圧は真空管式自記電位差計を用いて測定した。オーム損はシンクロスコープを用いて、電流切断法によってもとめた。

温度制御には、電気炉（発熱体にはカンタル線使用）を用いて、電解槽の外側から加熱する方式をとり、熱電対は電解浴中に授し、自動温度調節器を用いて所定の温度に設定した。

陽極で発生する塩素および陰極で発生する水素の定量法は、いずれも第3章第2節で述べた方法に準じて行なった。

第2節 結果および考察

2-1 槽電圧と電解電流との関係

極間距離を4.3 cmと3.8 cmとした二つの場合について、それぞれ電流-電圧特性を測定した結果を図8-4に示す。なお、ここに示す結果は、電解電流20Aで、10時間の

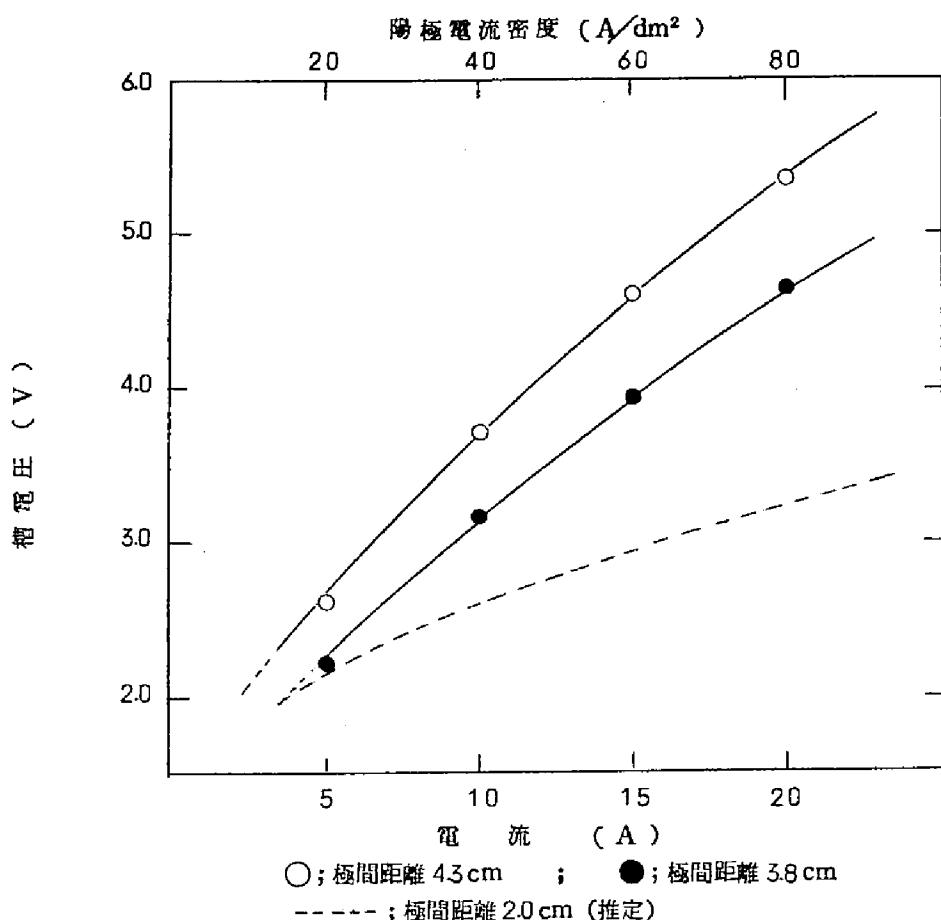


図 8-4 極間距離と電流-電圧特性 (500 °C)

連続電解を行なった後に求めたものである。

図から明らかなように、極間距離をせばめることにより槽電圧はかなり低下する。

ここで、極間距離 3.8 cm というのは、便宜的に定めたにすぎず、これが最大限近づけ得る極間距離というわけではない。

まだまだこれをせばめられる余地は残っているように思われる。

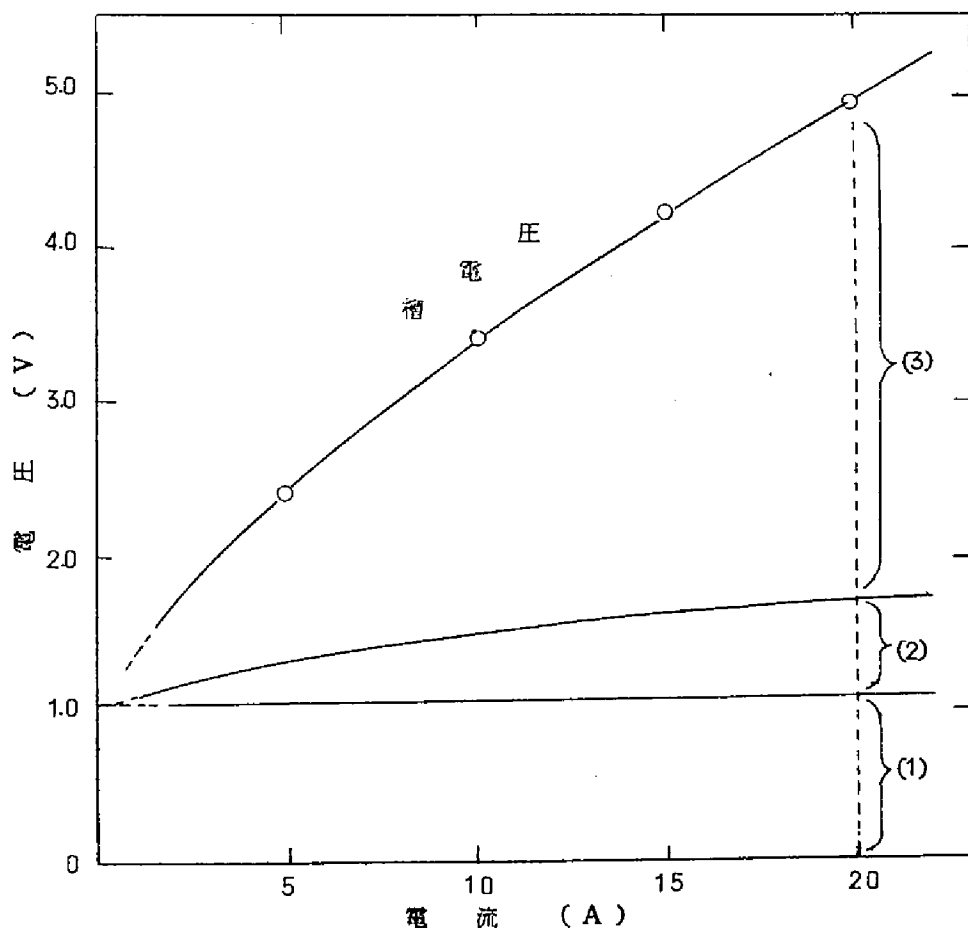
硬質ガラス製電解槽を用いて電解操作中の電解槽内部の状況を観察した結果によると、この極間距離は 2.0 cm にまで短縮しても十分に安全に操業し得るものと思われた。極間距離を 2.0 cm にすれば図 8-4 中に破線で示したように、かなり特性は向上するようになるが、隔膜を使用することにより、さらに極間距離の短縮、従って電流-電圧特性の向

上が可能となる。隔膜の使用に関する詳細な検討は今後の課題である。

また、ここでは、スカートとして耐食性を持たせるため日本化学陶業製N.C燃焼管を用いたが、これは肉薄にできないため、浴のオーム損が大きくなる。

この難点を解決する一つの試みとして、機械的、熱的強度をも有する肉薄のステンレススチール (SUS27) 製のスカートを使用してみたが、ステンレススチールが塩化水素と反応して、多量の水素を発生しつつ浴中に溶解し、さらにはこれが目的とする塩化水素の電解反応に妨害作用を示し、期待したような結果を得ることはできなかった。

2-2 電 圧 収 支



(1) 理論分解電圧 (2) 両極での過電圧 (3) 全オーム損

図8-5 電圧収支 (500 °C, 極間距離 3.8 cm)

2-1の結果より、電解浴温度500℃、極間距離3.8cmとした場合につき、本電解槽の電圧収支を求めた。この結果を図8-5に示す。

図から明らかなように、オーム損が全電解電圧のおよそ65%を占めており、オーム損を如何に小さくするかということが、本電解槽の大きな課題である。

2-3 電解浴温度と槽電圧との関係

塩化水素の400℃における理論分解電圧はおよそ1.01Vであり、温度の上昇につれ

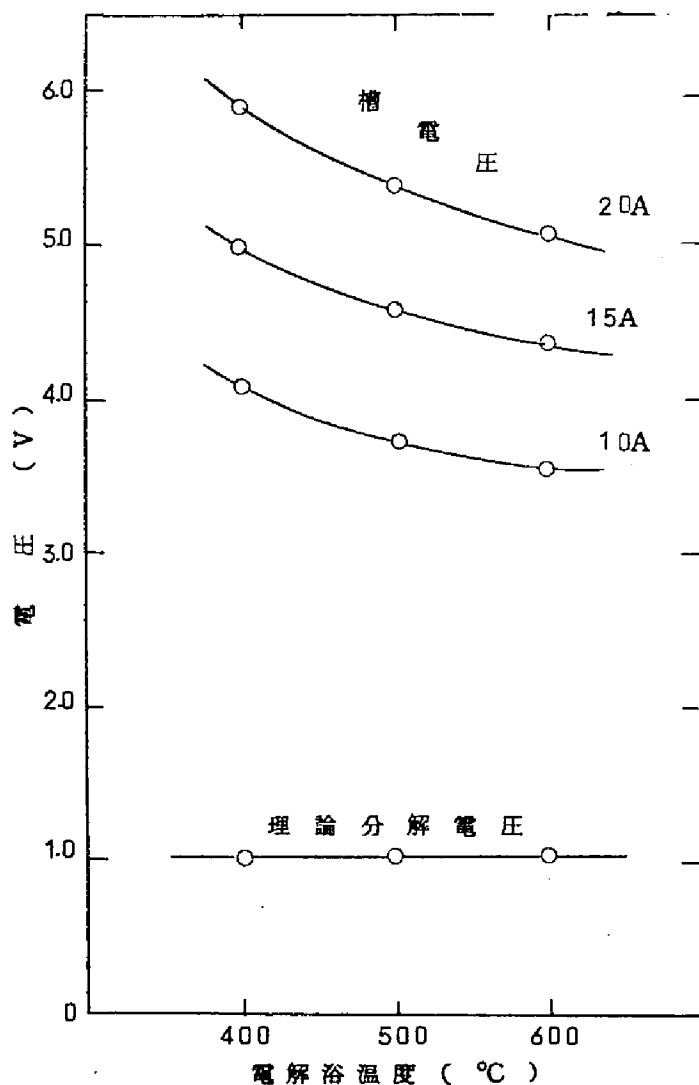


図8-6 電解浴温度と槽電圧との関係
(極間距離4.3cm)

て徐々に増大していった^て、600℃ではおよそ1.04Vとなる。一方、夾測槽電圧は電解浴温度の増大につれて急速に減少していく。

これには温度上昇にともなう電解浴の電導度の増加が大きく影響しているものと思われる。

温度の上昇にともなう理論分解電圧および槽電圧の変化を図8-6および図8-7に示す。

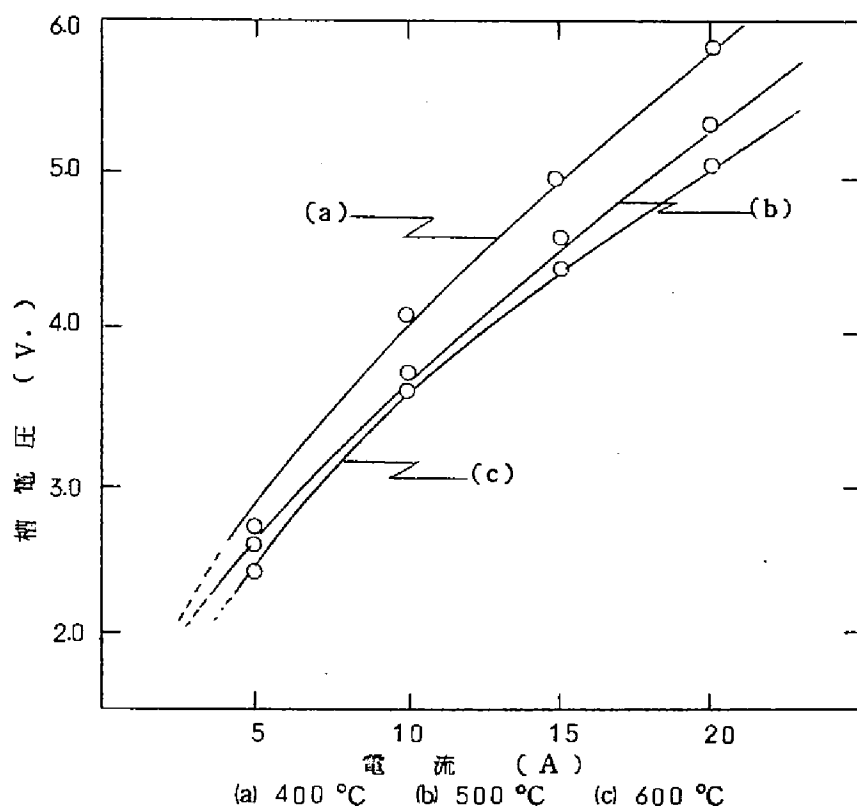


図8-7 電解浴温度による電流-電圧特性の変化(極間距離4.3 cm)

この結果により、電力消費の面からのみ考えれば、電解温度は高い方が望ましいわけであるが、操作の容易さおよび材質の問題などを考慮すれば、やはり400～500℃の範囲で電解を行なうのが好ましいようである。

2-4 電 流 効 率

電解浴温度500℃、極間距離3.8cmとした場合につき、両極での電流効率を求めた。

結果を図8-8に示す。

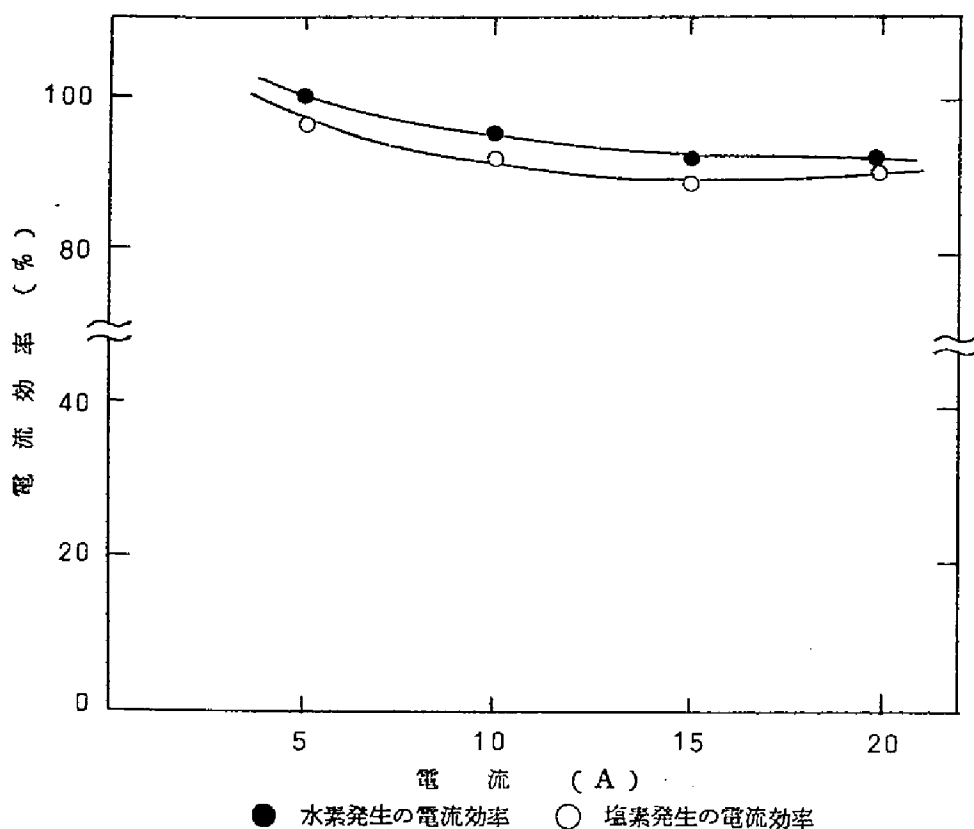


図8-8 電流効率 (500 °C, 極間距離 3.8cm)

陰極で発生する水素, 陽極で発生する塩素の電流効率はいずれも, ほぼ90%以上であった。電解電流の増加にともない電流効率は若干減少するが, これはおそらく陽極で発生した塩素が浴中に溶解し, これと陰極で発生する水素との再結合反応によるものであろう。

2-5 塩化水素変換率

陰極に供給する原料塩化水素の供給量と水素発生の実測電流効率にもとづき, 塩化水素の水素への変換率を求めた。この結果を表8-1に示す。

表から明らかなように, 変換率はきわめて低い。とくに, 電解電流の小さいときにはその傾向がいちじるしい。本実験で用いた塩化水素導入管に, 作成加工の都合から, 緻密質

表 8-1 塩化水素変換率

電 流 (A)	変 換 率 (%)
1 0	5.6
1 5	8.2
2 0	1 1.0

なものが得られず，導入管の先端に多孔性炭素電極をとりつけたガス拡散型電極を使用する場合，導管中でのガス漏れは陰極の材質として，耐食性を考慮して黒鉛を使用する以上避け得ないものであり，また，各導管のガス漏れの度合いもそれぞれ異なっており，6本の陰極に均等にガスを配分しようとするれば，どうしても過剰の塩化水素を供給しなければならなかった。従って，電解電流値と塩化水素供給量との関係を1：1に保って電解を行なうことが困難であった。これが変換率の低い第一の理由であろうと思われる。

また，本実験の場合，電極の配置の関係から，それぞれの多孔性炭素陰極において，電極全面が有効に利用されず，電流が，陽極に面した部分に集中するので，基礎研究でのデータから考えて十分流し得るとと思われる電流値でも，電流集中部分で分極が大きくなってリチウムの析出が起ってしまう。

従って，電極の見かけ面積から考えて十分安全に流し得るとと思われる電流値でも，リチウムの析出による電極の崩壊ははじまるので，電極の見かけ面積に応じた電解槽容量とし得なかった。

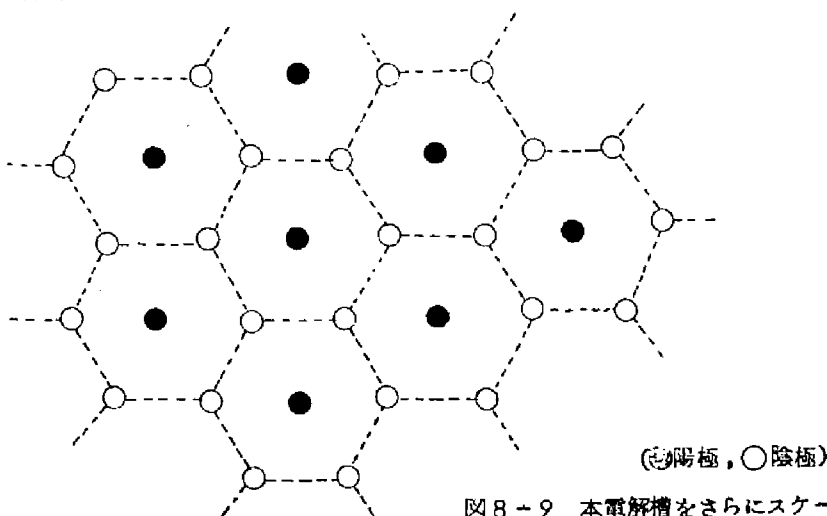


図 8-9 本電解槽をさらにスケールアップした際の，電極配置模型図

これが変換率の低い第二の理由であろうと思われる。

本電解槽をさらにスケールアップした場合には、図8-9に示すような電極配置が適当と思われ、この配置により、多孔性炭素陰極の有効面積を増大させることができる。

従ってそれぞれの陰極について、より大きな電流を流すことができるようになり、それによってもって変換率もかなり向上させることができるであろう。

第3節 結 論

塩化リチウム-塩化カリウム混合熔融塩を電解浴として用い、ガス状塩化水素を直接電解することにより、陽極から塩素、陰極から水素を得る方法の工業化への第一段階として20A容量のベンチスケール電解槽を試作し、その作動特性についてくわしく検討して以下の結果を得た。

- (1) 本電解槽は、20Aでの一昼夜連続運転を含めた、一週間の長期実験においても、なんらの不都合な故障、損傷も生じなかった。
- (2) 500℃、極間距離3.8cmに設定して電解を行なった場合、20Aの電解電流で槽電圧は4.9Vであった。この場合、オーム損が全槽電圧のおよそ65%を占めていた。
- (3) 槽電圧は温度の上昇とともに大幅に低下し、これは主として温度上昇にともなう電解浴の電導度の増加によるものと思われる。
- (4) 電解浴温度500℃、極間距離3.8cmに設定して電解を行なった場合、陽極から塩素、陰極から水素が、20A以下のいずれの電流値においても、約90%以上の電流効率で発生していることを確認した。
- (5) 塩化水素の水素への変換率は、20Aでの電解時においても11.0%と低く、今後の課題として残る。

第 9 章 総 括

著者は、電解浴に熔融塩を用い、水溶液系よりも高温域で塩化水素を電解して、陰極から水素、陽極から塩素を得るという、新しい型式の塩化水素電解法を考案し、基礎研究からベンチスケールでの研究まで、系統的にその可能性を検討し、それらの結果について、第1章から第8章にわたって詳細に論じてきた。

第2章から第7章までの研究結果は、すべて第8章で述べたベンチスケールでの実験の基礎資料となるもので、第8章で述べた結論が、本編の結論のすべてであるともいえる。

しかしながら、第2章から第7章までに述べてきた種々の基礎的なデータは、今後の本方法の工業的規模への発展過程においても、たびたびふりかえてみなければならないし、また、必ず役立つものと信ずる。

ここで、本編を通じて得られた主な結論をえらびだして列挙し、本編の結びにかえたい。

(1) 塩化水素からの塩素の回収法として、電解浴に塩化リチウム-塩化カリウム混合熔融塩を用いて、塩化水素ガスの直接電解により、陽極から塩素、陰極から水素を得る新しい方法の可能性を示した。

(2) 本方法による、塩素および水素の発生に対する電流効率は、 $200\text{A}/\text{dm}^2$ においても、80%以上の値が得られ、この値も、装置の改良により、まだまだ向上させ得るものと思われる。

(3) 供給塩化水素の、電解による水素および塩素への変換率を算出し、 $200\text{A}/\text{dm}^2$ で24.0%なる値を得た。

(4) 電解浴は、20時間の連続作動後においても、損失その他の変化はほとんどみとめられず、半永久的に使用し得る可能性を得た。

(5) 実験用電解槽での、作動時の電圧収支を求め、スケールアップへの可能性を見出した。

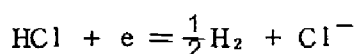
(6) 既存の他方法と比較し、本方法の有利さを確認した。

(7) 陽極での電位決定反応は、



であり、この反応は可逆的で、電極電位と塩素分圧の間ではネルンスト式で示される関係が満足される。

(8) 陰極での電位決定反応は



であるが、この反応は炭素電極上では可逆性にとぼしく、塩化水素と水素の間の分圧の関係を变化させた場合、陰極電位はネルンスト式に従った応答を示さない。

(9) 陽極での塩素発生反応の過電圧は非常に小さく、現段階においては大きな問題にはならない。

(10) 陰極での塩化水素還元反応の過電圧は比較的大きく、これは主として、吸着過程をも含めた物質移動過程の遅れに起因するものである。

(11) 陰極電流密度 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 以下での電解では、塩化水素ガスの直接還元反応が陰極主反応となり得るが、この場合には、気体-液体-固体の三相界面の形成を十分心がけねばならない。

(12) いったん陰極炭素上にリチウムの析出がはじまると、電極性能は劣化する。この場合は主としてリチウムの析出とそれにつづくリチウムと塩化水素の純化学的反応による水素の発生という経路で反応が進行するようになる。

(13) 陰極部でリチウムの析出が顕著にみとめられるようになる電流値，すなわち，最大許容電解電流〔 I_{\max} 〕の大小は，供給塩化水素ガスの流量に依存する。

(14) リチウムの析出をともなった反応の場合，電流－電圧特性は，電解浴へ露出した部分の陰極の見かけの体積に依存する。従って体積電流密度なる概念を導入することにより，電流－電圧特性を説明することができる。

(15) パラジウムまたは白金を，電解浴中に塩化物の形で添加あるいは陰極炭素上に金属の形で添加すれば，陰極過電圧をいちじるしく減少させることができる。

(16) 20A容量のベンチスケール電解槽を試作し，その作動特性についてくわしく検討した結果，工業的規模への発展の可能性を見出した。

(17) CaCl_2 － NaCl 系， KCl － ZnCl_2 系， NaCl － KCl － ZnCl_2 系は，いずれも， LiCl － KCl 系にかわる電解浴として用いることが可能で，取扱い操作も比較的容易である。これらの浴は， LiCl － KCl 系にくらべて安価な点は有利であるが，電導度，浴の安定性，副反応の起りやすいことなどの点で劣るようである。

第 2 編 液体金属陰極法による塩化水素 の間接電解法

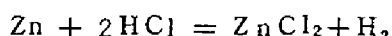
第 1 章 緒 言

第 1 編において、塩化物溶融塩を電解浴として用い、多孔性電極を用いて塩化水素ガスを直接電解し、塩素および水素を回収する方法を提案し、種々検討を加えた結果、この方法が、塩化水素から塩素を回収する方法としての工業的価値を有するとの結論を得た。

本編においては、電解操作を高温で行なうこと、および電解浴として塩化物溶融塩を用いるという基本的な原理は同じであるが、塩化水素を陰極に用いる金属によって還元し、水素と塩化物を得、生成する金属塩化物を電解によって塩素と金属に分解し、この金属を回収し、もとに戻す操作を一つの電解槽中で同時に行なう一種の間接電解法を考案、検討した結果について述べる。

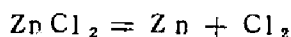
今、金属として液体亜鉛を使用した場合について本方法を説明してみよう。

塩化水素ガスが液体亜鉛中に吹き込まれると、



なる反応式に従って、塩化亜鉛と水素ガスが生成する。

水素ガスは系外に去り、塩化亜鉛は電解浴中に溶解する。この塩化亜鉛は、液体亜鉛を陰極、黒鉛を陽極として電解することにより、



なる反応式に従って、亜鉛と塩素とに分解する。塩素はガスとして系外に去り、亜鉛はもとの液体亜鉛上に回収される。

結局、一連の操作により、陰極から水素、陽極から塩素が得られることになる。

溶融塩化物を電解浴として電解を行なう場合の多くの利点については、すでに緒論においても述べたが、さらに、本編で述べるような間接電解法を採った場合、生成する塩素と水素

を分離するための隔膜が不必要なこと、濡れによる性能劣化や機械的なもろさなど取り扱い操作上若干面倒な問題のあるガス電極を用いなくてもすむこと、などの工学的な利点が加味されて、きわめて有利な電解操作が予測できる。

還元剤としての金属は、ガス状塩化水素と効率よく接触すること、電解反応により再析出した金属がもとの状態と全く同じ状態で得られること、両極間距離を常に一定に保つことができること、リード部分との接続が容易に行えることなどの諸条件を満足する必要がある、この点から液体金属の状態で用いるのが適当であると思われる。

第 2 章 熱 力 学 的 考 察

第 1 節 金属と塩化水素との反応



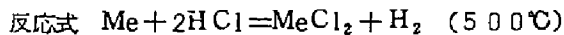
(Me ; 2価金属)

なる反応にともなう自由エネルギー増加量を ΔF とすれば， ΔF の正負によって(1)式における左辺から右辺への自然反応の可否が判別できる。

500℃における(1)式なる反応の標準自由エネルギー変化量(ΔF°)は表2-1に示す通りである。表には，いずれも実験温度範囲内では液体で，しかもその塩化物の蒸気圧がそれほど高くない，亜鉛，カドミウム，鉛，スズの4種の金属について示してある。

表 2-1 標準自由エネルギー変化量

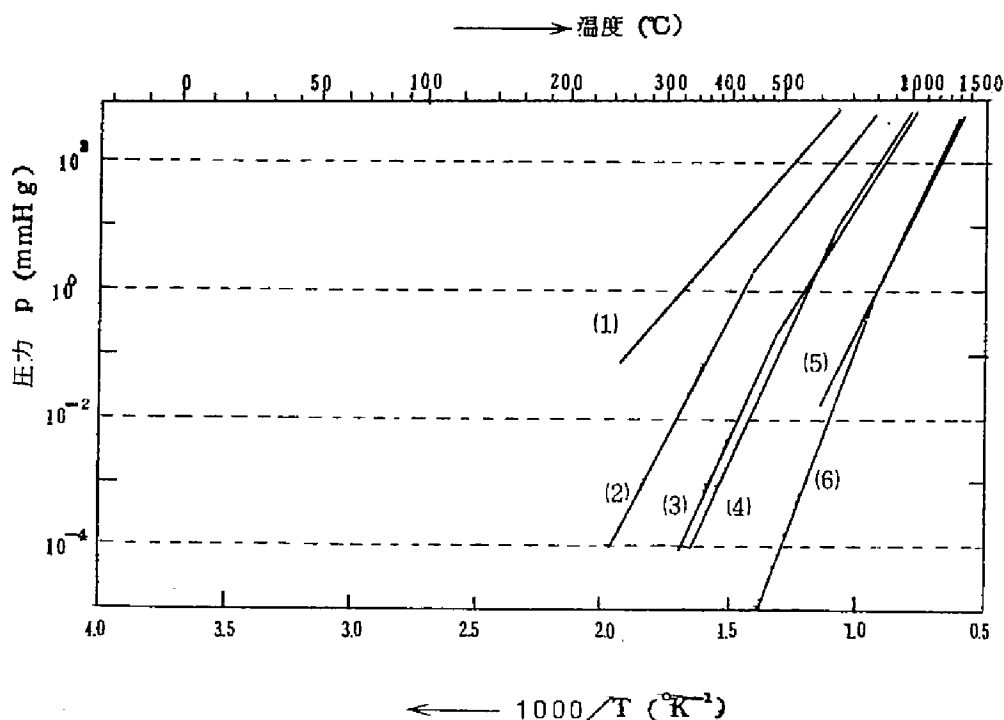
Me	$-\Delta F^\circ(\text{kcal/mol})$
Sn	9.7
Pb	11.2
Cd	17.5
Zn	26.2



(Me ; 種々の2価金属)

また，図2-1に各種塩化物の蒸気圧データを参考のために示した。

表2-1より明らかなように，これら4種の金属はいずれも本方法における液体金属陰極として作動し得るものと思われる。



(1) SnCl_2 (2) ZnCl_2 (3) PbCl_2 (4) CdCl_2 (5) LiCl (6) KCl

図 2-1 各種塩化物の蒸気圧 (電気化学セミナーテキスト (電気化学協会関西支部編) (11), p. 78 (1967))

第 2 節 金属塩化物の分解電圧



(Me ; 2価金属)

なる反応は自由エネルギーの増加をともなうため、金属塩化物から電解によって塩素と金属とを回収するためには、外部電源より電気的エネルギーを供給してやらねばならない。

表 2-2 に、第 1 節で採り上げた 4 種の金属について、(2) 式なる反応に対する標準自由エネルギー変化量および理論分解電圧を示す。

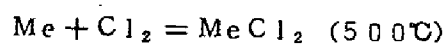
これら金属塩化物の理論分解電圧は塩化水素の理論分解電圧に比べて、若干大きな値を

とるようになる。

表2-2 種々の塩化物の $-\Delta F^\circ$ と E°

塩化物	$-\Delta F^\circ(\text{kcal})$	$E^\circ(\text{V})$
ZnCl_2	73.9	1.61
CdCl_2	64.7	1.41
PbCl_2	57.1	1.24
SnCl_2	58.5	1.27
HCl	47.4	1.03

$-\Delta F^\circ$ 値は次式に従って計算



(Me ; 2価金属)

第 3 章 本方法の可能性*

第2章で述べた熱力学的考察から、本方法の可能性が予測されたので、実験によってこれを確認するために、陰極として液体亜鉛を用いた場合を例にとって以下に述べる実験を行なった。

第 1 節 実験装置および方法

本実験に使用した電解槽を図3-1(a)に、塩化水素と金属との反応性をしらべるための装置を図3-1(b)に示す。

従来の直接電解法との大きな相違点は、陰極に液体亜鉛を使用して、この液体亜鉛中に塩化水素ガスを吹き込み、陰極リードは液体亜鉛よりとるという点である。

塩化水素の吹き込みには、従来から陰極として使用してきたカーボン管の先端に多孔性炭素（日本カーボン製、P140、孔の平均径60 μ 、気孔率50%）をとりつけたものを使用した。

電解浴には、塩化リチウム（5.8mol %）—塩化カリウム（4.2mol %）混合溶融塩を用い、陽極には黒鉛棒を使用した。

電解および測定の方法は従来の通りである。塩化水素は市販のボンベより供給し、電気炉の温度を500℃に保って実験を行なった。

照合電極（第1編第5章参照）は、必要に応じて電解槽中に挿入できるようにした。

* 電気化学会（昭和43年4月、富山）にて発表
電気化学投稿中

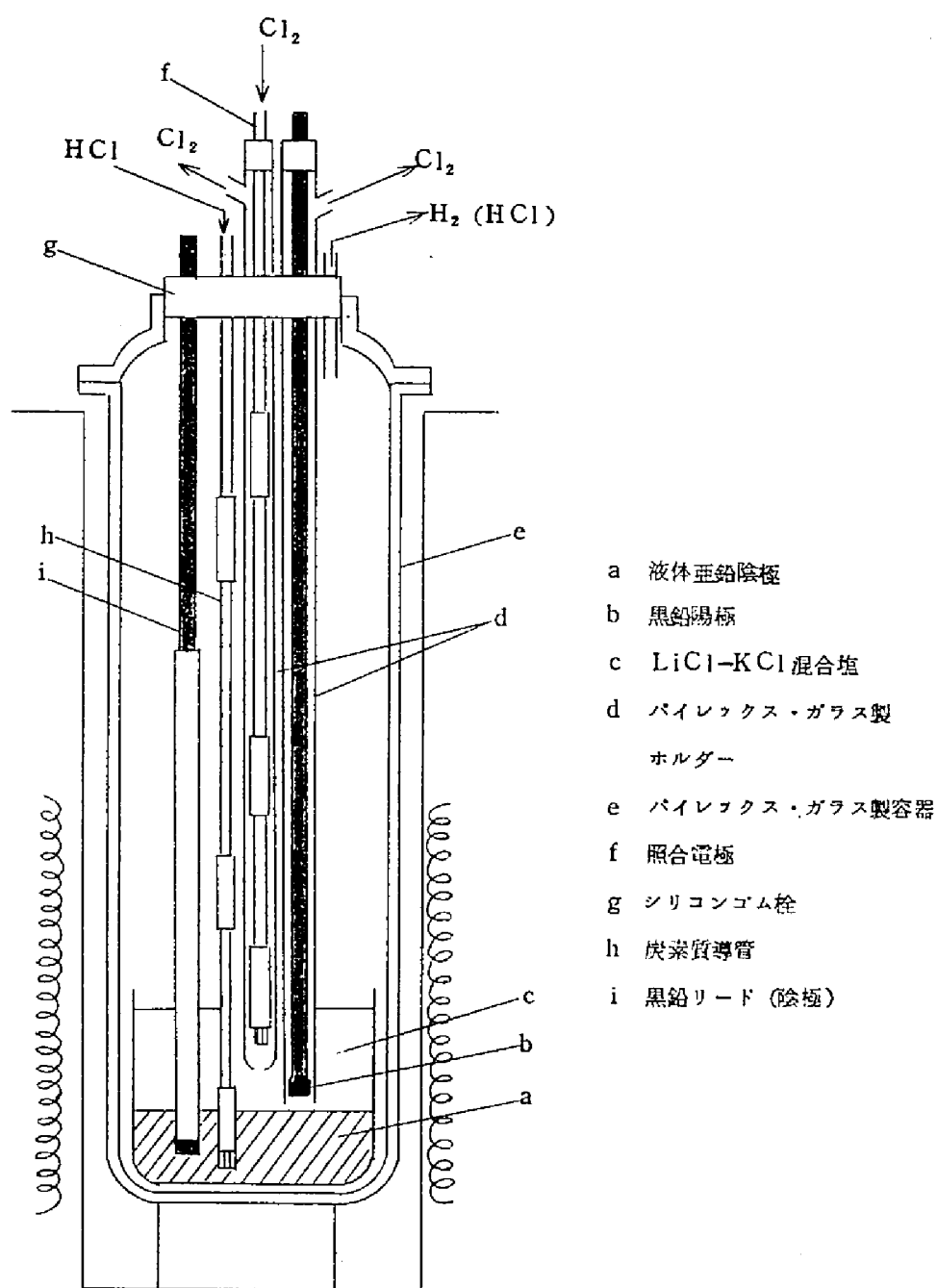


図3-1(a) 電解槽断面図

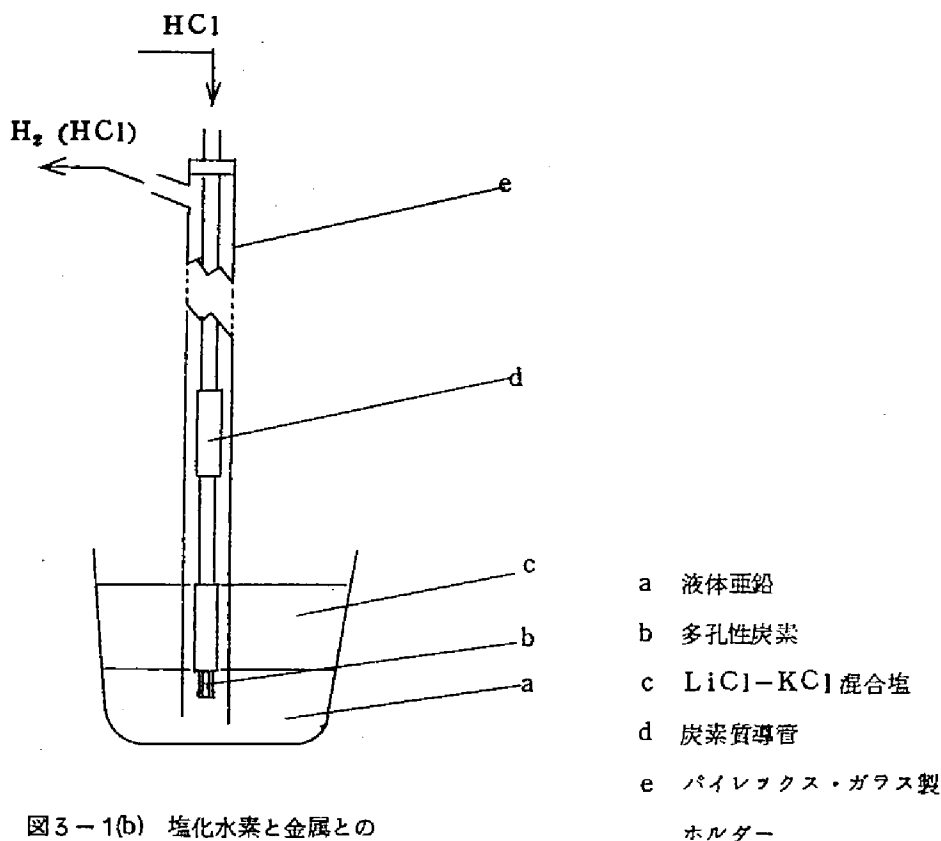


図3-1(b) 塩化水素と金属との
反 応 装 置

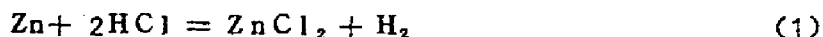
第 2 節 結果および考察

2-1 熔融亜鉛と塩化水素との反応

図3-1(b)の装置を用いて、熔融亜鉛中に塩化水素を吹き込み、発生する気体を、水酸化ナトリウム水溶液中に通し、未反応塩化水素を除去した後に捕集し、第1編第3章で述べた方法に準じて、水素の生成を確認した。また、ガスビュレットを用いて水素発生量を求めた。

得られた水素発生量と供給塩化水素量との関係を図3-2に示す。

亜鉛と塩化水素との反応は



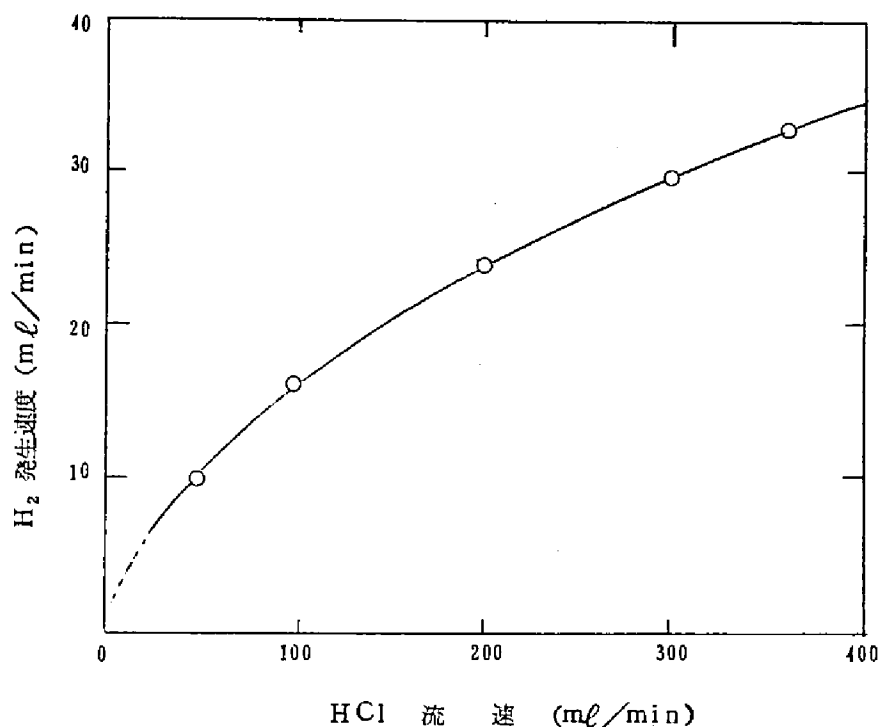


図3-2 塩化水素流速と水素発生速度との関係 (亜鉛使用)

なる反応式に従うと考えられ、(1)式を基準にして塩化水素の水素への変換率を計算すると、表3-1に示すような結果を得る。

表3-1 塩化水素の、水素への変換率

HCl 流速 (ml/min)	H ₂ 発生速度 (ml/min)	変 換 率 (%)
33.0	7.7	46.7
65.0	13.3	40.9
125.0	18.7	29.9
185.0	21.8	23.6
240.0	25.0	20.8
325.0	30.7	18.8

塩化水素供給量を増すほど水素発生量は増加するが、変換率は逆に減少する。変換率の向上をはかるには、ガスの吹き込み方式を中心に、さらに検討を加えねばならないであろう。本実験の場合には、ガスの吹き込みによって電解液の攪拌をも意図しており、また、炭素質ガス導入管の壁が密にできにくく、管内を若干高圧に保って、ガス流速を最適条件に維持するということが困難でもあるので、変換率として小さな値しか得ることができなかった。

2-2 陰極および陽極の挙動

図3-1(a)の装置を用いて定電流電解を行なった場合の、陰極および陽極の電流-電位特性を図3-3および図3-4に示す。

実験した電流範囲では、陽極における過電圧はほとんど観察されなかった。

陰極の電位は、 -1.8 V （塩素極基準）付近のほぼ一定な値を示し、電流密度による変化はほとんどみとめられなかった。

500°C における、純塩化亜鉛の分解電圧は、熱力学的計算や起電力測定の結果から、 1.6 V であるといわれており、一方、本実験で得られた分解電圧の値は 1.8 V である。従って、生成した塩化亜鉛が電極のごく近傍で、純塩化亜鉛に近い状態で電解されるので

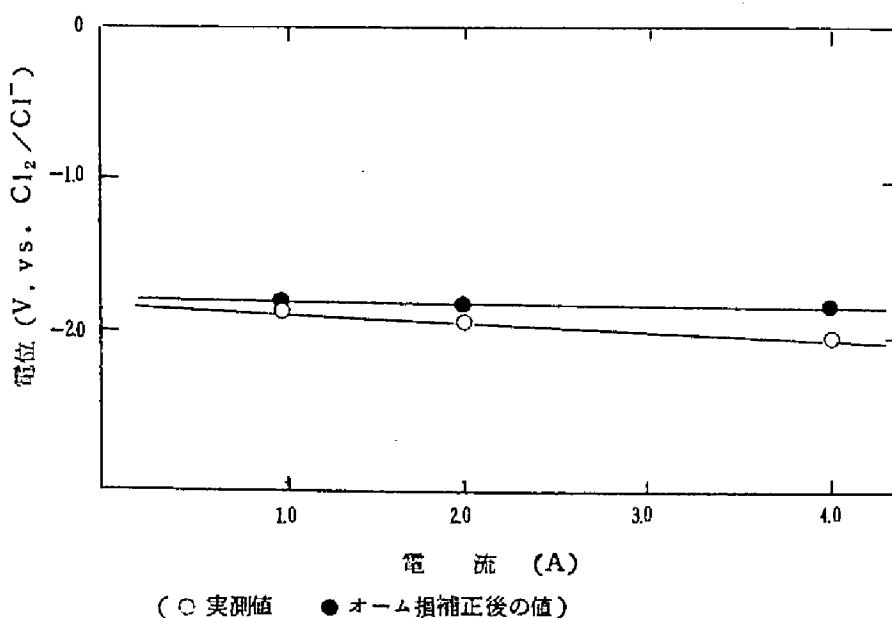


図3-3 陰極における 電流-電位特性

はなく、いったん電解浴中に均一にもしくはそれに近い状態で溶解して、しかる後に電解されるものと思われる。

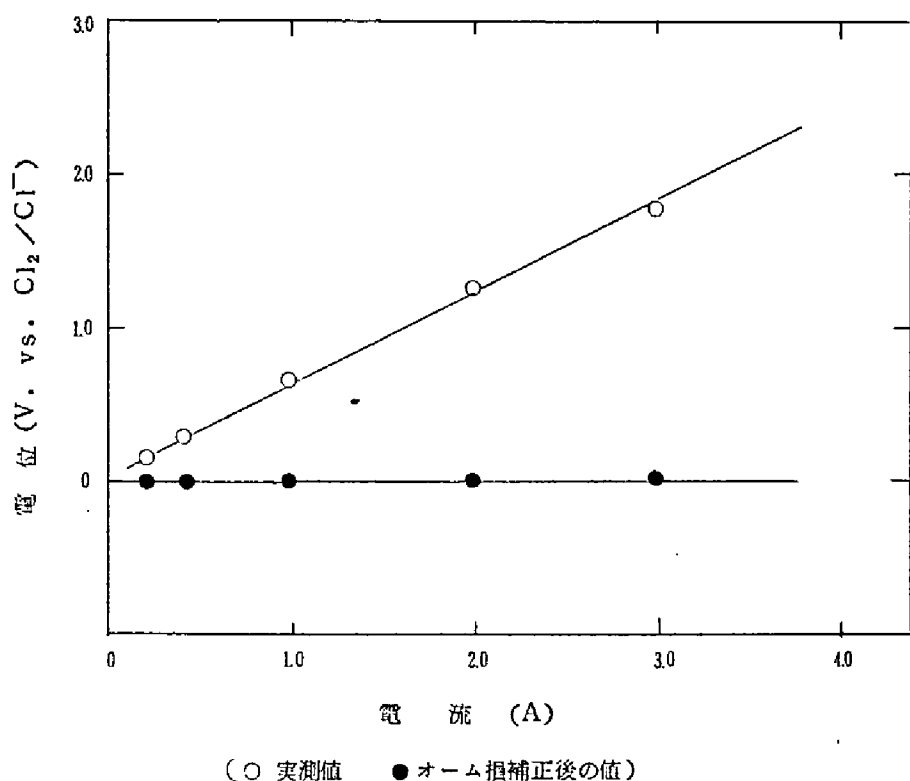


図3-4 陽極における 電流-電位特性

2-3 電圧収支

本電解法の大きな特長は、隔膜が不必要なことであり、原理的には水銀法食塩電解の場合と同程度にまで極間距離をせばめることができる。

しかしながら、本実験においては、陽極黒鉛の構造に特別なんらの考慮もはらっていないので、陽極生成塩素ガスの陰極金屬面への接触、あるいは水素ガスとの混合を防ぐために、若干極間距離を大きめにとらざるを得ず、4 A (陽極電流密度 240 A/dm^2) で電解操作で安全を確保するためには、4 mmの距離を必要とした。この極間距離での総抵抗は、0.2 オームとなり、このうち浴の抵抗成分が本実験装置でのオーム損の原因のかなりの部分を占めている。

陽極黒鉛に孔をうがったり、みぞを切ったりして構造を改良することにより、極間距離をせまくすることができ、浴抵抗はさらに低下させ得るであろう。

以上の測定結果をもとにして、本実験電解槽作動時における電圧収支を模式的に示すと図3-5のようになる。

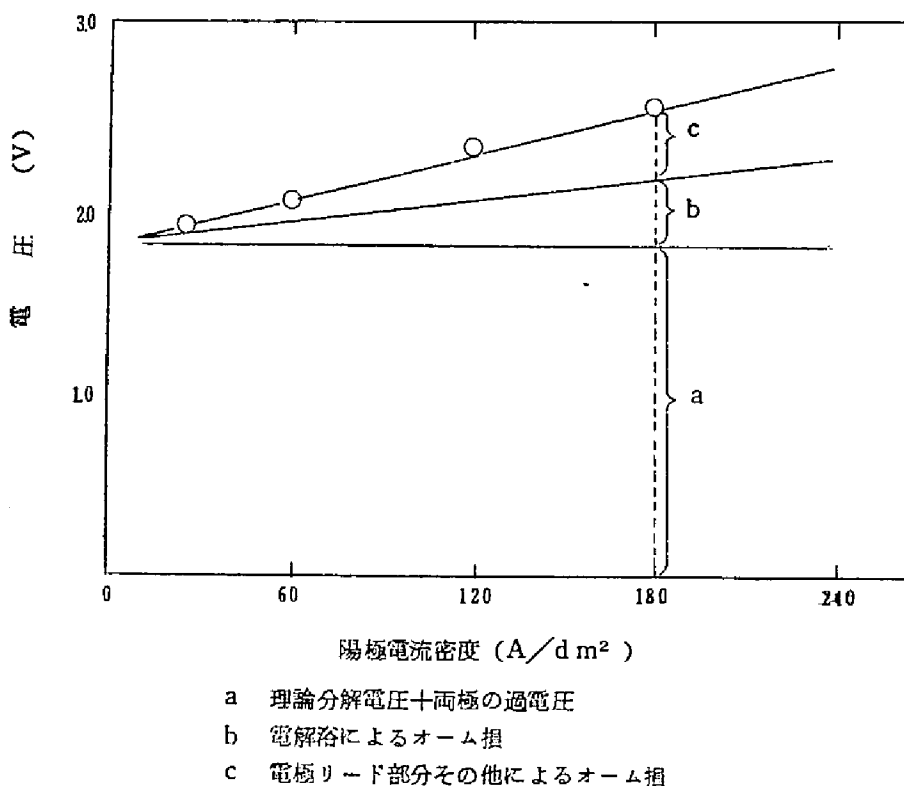


図3-5 電解槽作動時の電圧収支

2-4 電流効率

電解時における水素発生量は、塩化水素の供給量を一定に保った場合、電流値には無関係に一定で、2-1で示したと同様な結果が得られる。従って、この場合にはガス状塩化水素の直接陰極還元反応は起っていないと思われる。

従ってここでは、陽極での塩素発生電流効率を測定した結果について述べる。塩素の定量は従来の方法で行なった。

得られた結果を図3-6に示す。

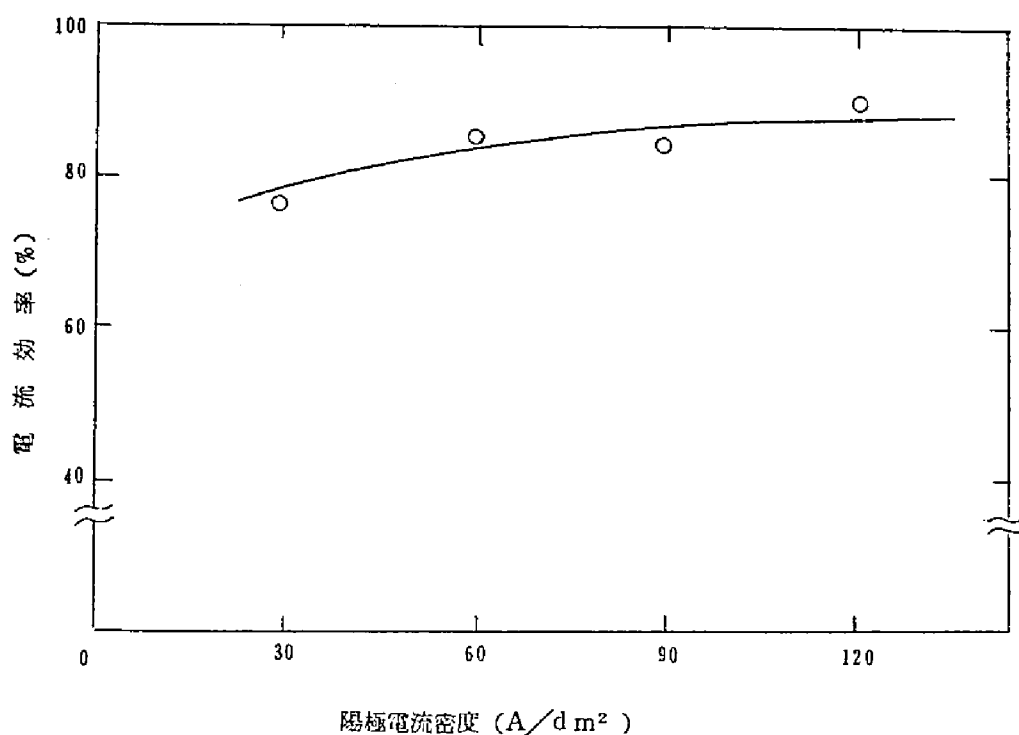


図 3-6 種々の電流密度における塩素発生電流効率

電流効率は陽極電流密度の増大とともに向上し、陽極電流密度 $120 A/d m^2$ で 90 % なる値が得られた。この場合、極間距離は 10 mm に設定した。

陽極での電流効率の低下は、生成塩素が浴中に溶解して陰極亜鉛と反応し、塩化亜鉛を生成することによっても考えられ、今後の研究の課題である。

第 3 節 結 論

(1) 塩化水素を電解して水素と塩素を得る方法の一つとして、電解浴に熔融塩化物を用い、陰極に液体金属を使用して、塩化水素ガスをこの陰極中に吹き込んで塩化物および水素を生成せしめ、この塩化物をただちに同じ陰極上で電解して、陽極から塩素を得ると同

時に、金属を陰極上に回収するという新しい方法を開発した。この方法は以下に要約する実験結果から考えて、工業的規模への発展の可能性を有するとの結論を得た。

(2) 溶融亜鉛と塩化水素の反応性を検討し、水素発生量からこの反応の速度を求めて、ほぼ満足すべき結果を得た。

(3) 陰極、および陽極の電流－電位特性をもとめ、いずれの極においてもそれほど大きな分極のないことをたしかめた。

(4) 本実験に用いた電解槽作動時の電圧収支をもとめ、スケールアップへの可能性を見出した。

(5) 陽極における塩素発生電流効率をもとめ、陽極電流密度 120 A/dm^2 で90%なる値を得た。

第 4 章 各種液体金属陰極の検討*

第3章において、液体金属陰極法による塩化水素からの塩素の回収法を、亜鉛を陰極として電解する場合について詳細に検討し、槽電圧あるいは電流効率などの面からみて、本方法が工業的規模への発展の可能性を有することを示した。

液体金属亜鉛は比較的安価であり、また、反応生成物の塩化亜鉛は電解浴として用いた塩化物浴によく溶解して安定に浴中に存在し得るなど、種々の長所を有するものであるが、必ずしも最適のものであると断言することはできない。

第2章第2節の表2-2からも明らかなように、塩化亜鉛の分解電圧よりも低い分解電圧をもつ塩化物をつくり得る金属で、500℃程度の温度で液体であり、しかも容易に塩化水素と反応し得る金属がいくつかある。

本方法に採用し得る金属種としては、融点がある程度低く、かつ生成塩化物の融点も低いものが望ましい。しかし、生成塩化物は生成と同時に電解浴塩化物と混合溶融塩を形成する場合もあり、塩化物の融点は若干高くても差支えないものと思われる。

以上のような観点から、亜鉛以外に、カドミウム、鉛、スズをえらび、これらを陰極として用いた場合の可能性、特性について検討を加えた。

第 1 節 実験方法

実験装置および電解、測定の方法は、第3章第1節で述べた通りである。

電解浴には、塩化リチウム(5.8mol%)—塩化カリウム(4.2mol%)混合溶融塩を用い、金属はいずれも純度99.9%のものを使用した。塩化水素、塩素は市販のボンベより供給し、電気炉の温度を500℃に保って実験を行なった。

* 電気化学会(昭和43年4月、富山)にて発表
電気化学投稿中

第 2 節 結果および考察

2-1 カドミウム極の挙動

定電流電解時の、陰極の電流—電位特性を、種々の流速で塩化水素ガスを供給した場合について求めた。図4-1にその結果を示す。

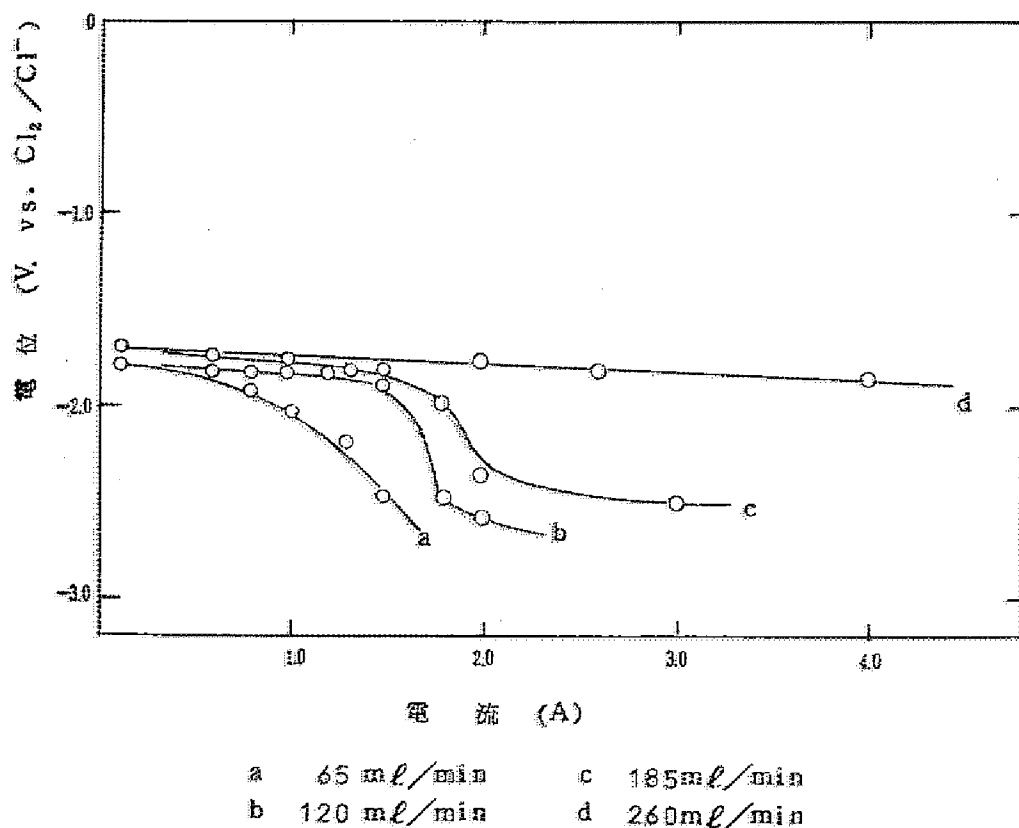


図4-1 種々の塩化水素流速における、陰極の電流—電位特性
(カドミウム使用)

図から明らかなように、塩化水素の流速の増大につれて特性は向上する。

流速の比較的小さい場合には、2段階の電流—電位関係が得られ、2段階の反応の進んでいることがわかる。第1段の反応はカドミウムの析出反応、第2段の反応はリチウムの析出反応と思われる。しかしながら、流速の大きい、図中の曲線dの場合は第1段目の反

応の限界電流が延び、2段階の反応を電流-電位特性からだけでは区別できなくなる。

カドミウムと塩化水素との反応は、



なる反応式に従うものと思われ、水素の発生速度は塩化カドミウムの生成速度と等しくなるので、水素の発生速度を測定することによって塩化カドミウムの生成速度を知ることができる。

塩化水素を種々の流速で供給した場合の水素発生速度の変化を図4-2に、また、電位-2.0V（塩素極基準）で得られた電流値を水素発生速度に対してプロットしたものを、図4-3に示す。

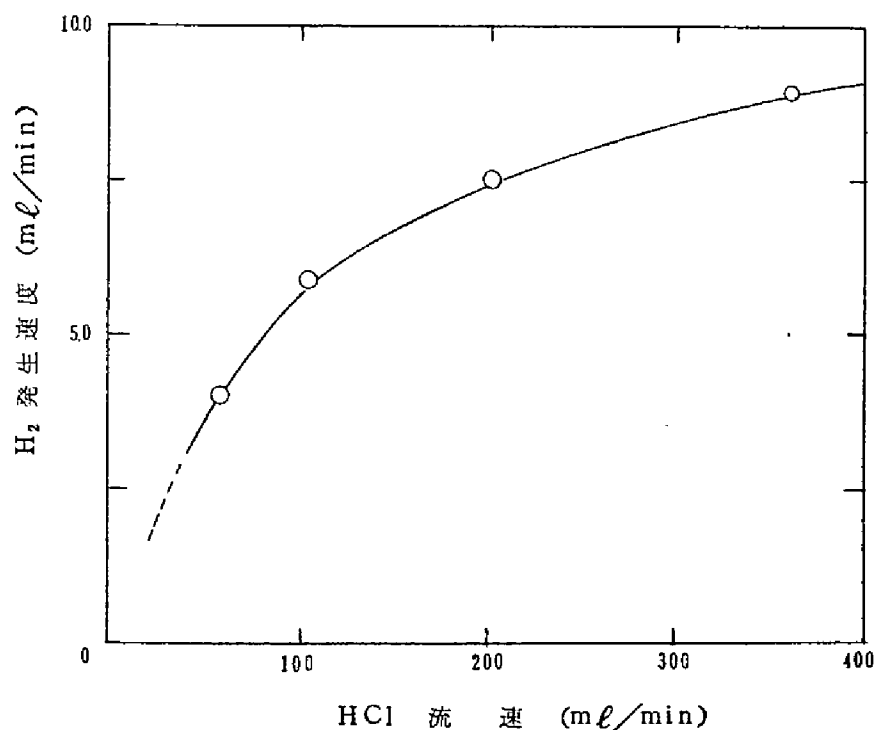


図4-2 塩化水素流速と、水素発生速度との関係
(カドミウム使用)

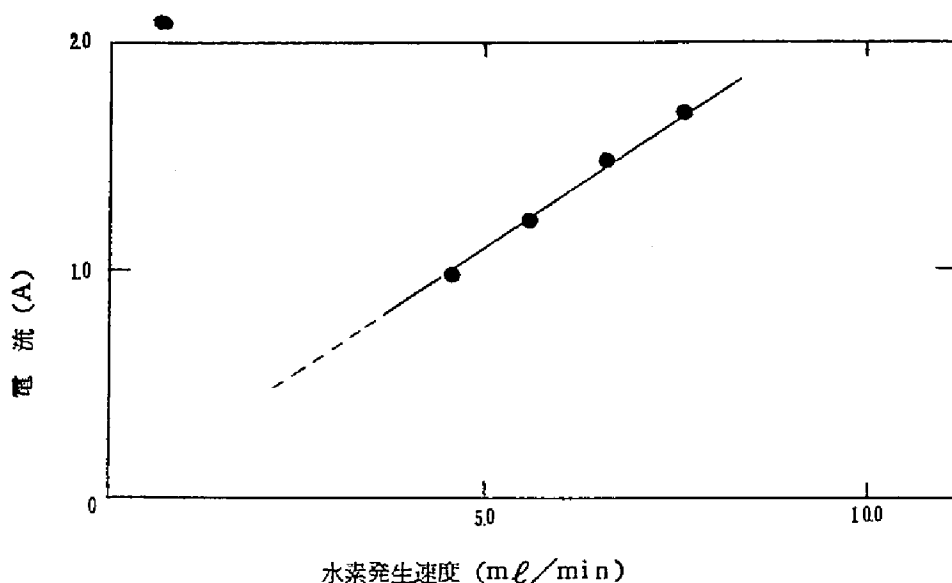


図4-3 電位-2.0 V. (塩素極基準)での、水素発生速度と電流との関係

定量的な考察を加えるにはいたらないが、得られた電流値は水素発生速度、従って塩化カドミウム生成速度の増大にともなって増加しており、(3)式なる反応を促進させること、たとえば塩化水素流速を上げること、気液の接触面積、接触時間を増すことなどによって、さらに電流値を増大せしめ得るものと思われる。

2-2 鉛極の挙動

塩化水素の供給速度と電流-電位特性との関係は、ほぼカドミウム極の場合と類似している。

塩化水素の供給速度と水素発生速度の関係を図4-4に示すが、亜鉛やカドミウムの場合に比べて水素発生速度はきわめて小さい。

塩化水素流速200 ml/min で得られる電流-電位特性を図4-5に示すが、亜鉛やカドミウムの場合に比して、きわめて小さい電流値ですでに第2段の反応(リチウムの析出反応)に移行する。これは、図4-4からも明らかのように、鉛と塩化水素との反応速度、すなわち塩化鉛の生成速度が、亜鉛やカドミウムの場合に比して小さいことに

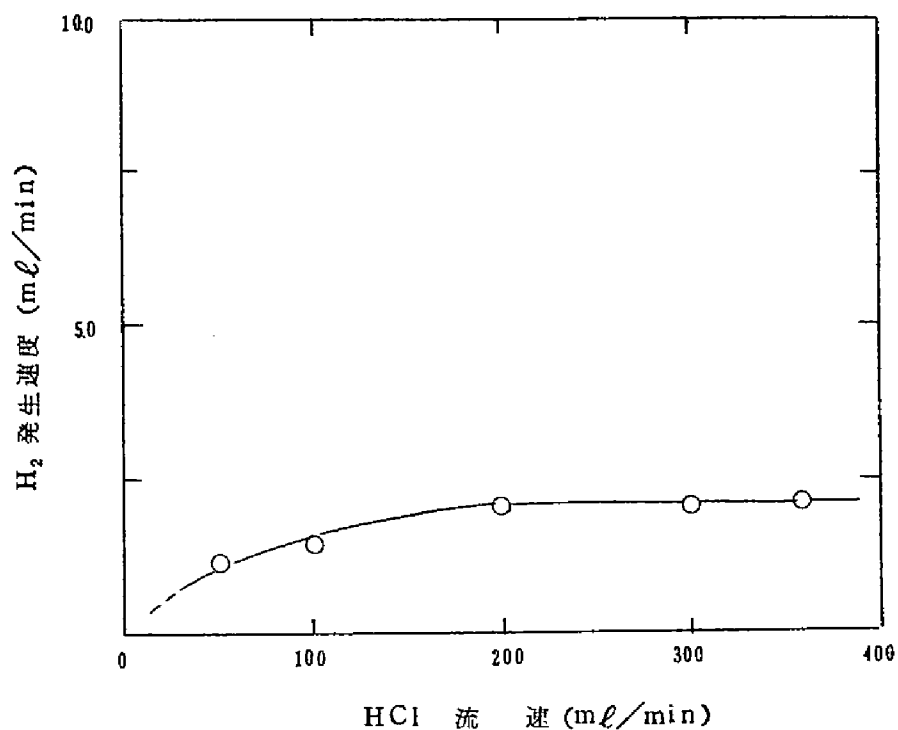


図 4-4 塩化水素流速と水素発生速度との関係（鉛使用）

起因するものと思われる。

第 1 段目の反応（鉛の析出反応）の電位は -1.6 V （塩素極基準）と比較的貴な値をとり、塩素極と組み合わせた第 1 段目の反応に対する電解電圧は、亜鉛やカドミウムの場合よりも低くなる。鉛陰極を用いる場合には電解電力消費の点できわめて有望なように思われる。

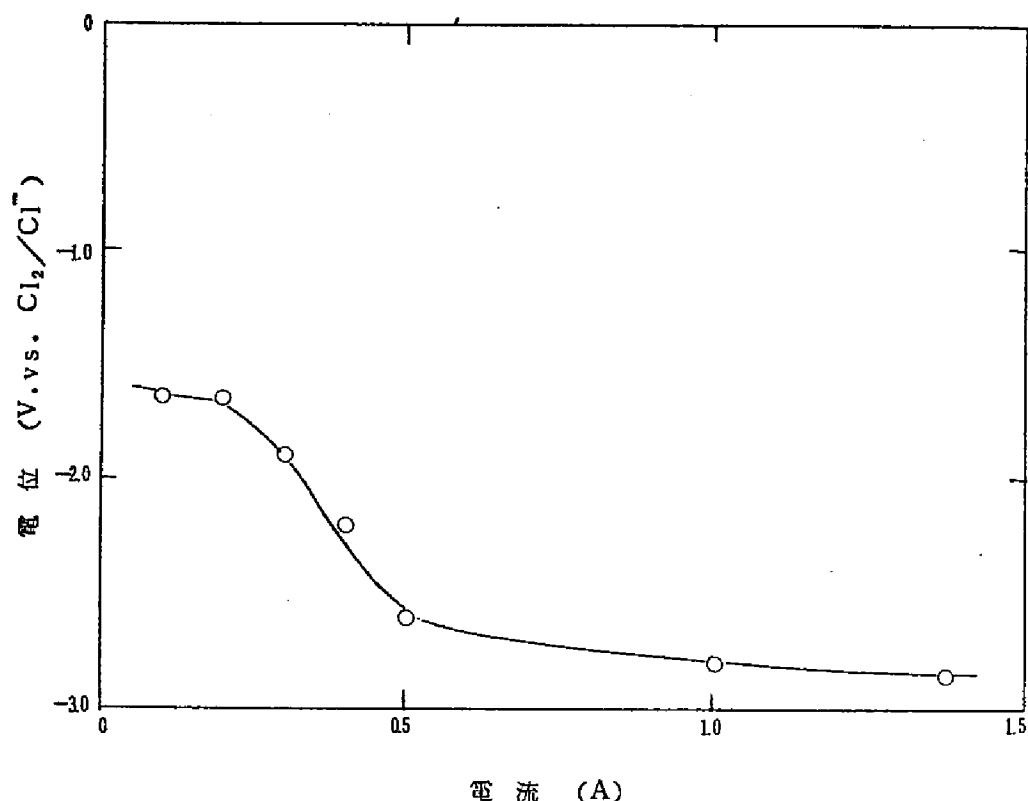


図 4-5 陰極における電流-電位特性 (鉛使用)

2-3 スズ極の挙動

塩化水素の供給速度と電流-電位特性との関係は、他の場合と同様であった。

塩化水素の供給速度と水素発生速度との関係を図 4-6 に、塩化水素供給速度 100 ml/min で得られた電流-電位特性を図 4-7 に示す。

この場合も、第 1 段の反応 (スズの析出反応) の電位は、 -1.6 V (塩素極基準) と貴な値をとり、鉛の場合と同様、電解電力の面ではきわめて有望である。

しかし、塩化第一スズは他の塩化物にくらべて蒸気圧が大きく、長期にわたる電解の場合、昇華による損失のおそれがあり、電解浴に溶解することにより蒸気圧は若干下がると思われるが、工業的見地からすれば、スズはそれほど有望といえないようである。

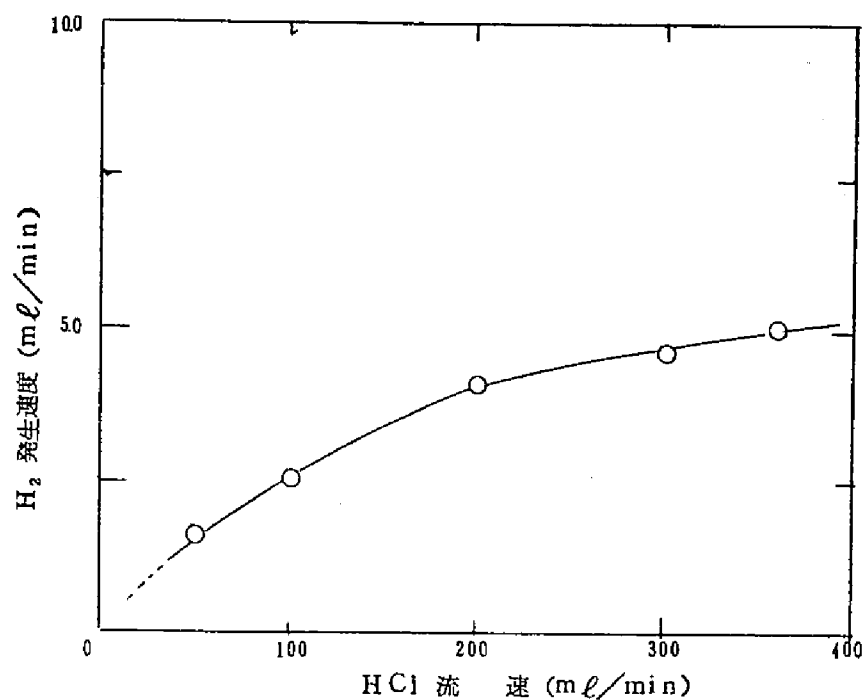


図 4-6 塩化水素流速と水素発生速度の関係 (スズ使用)

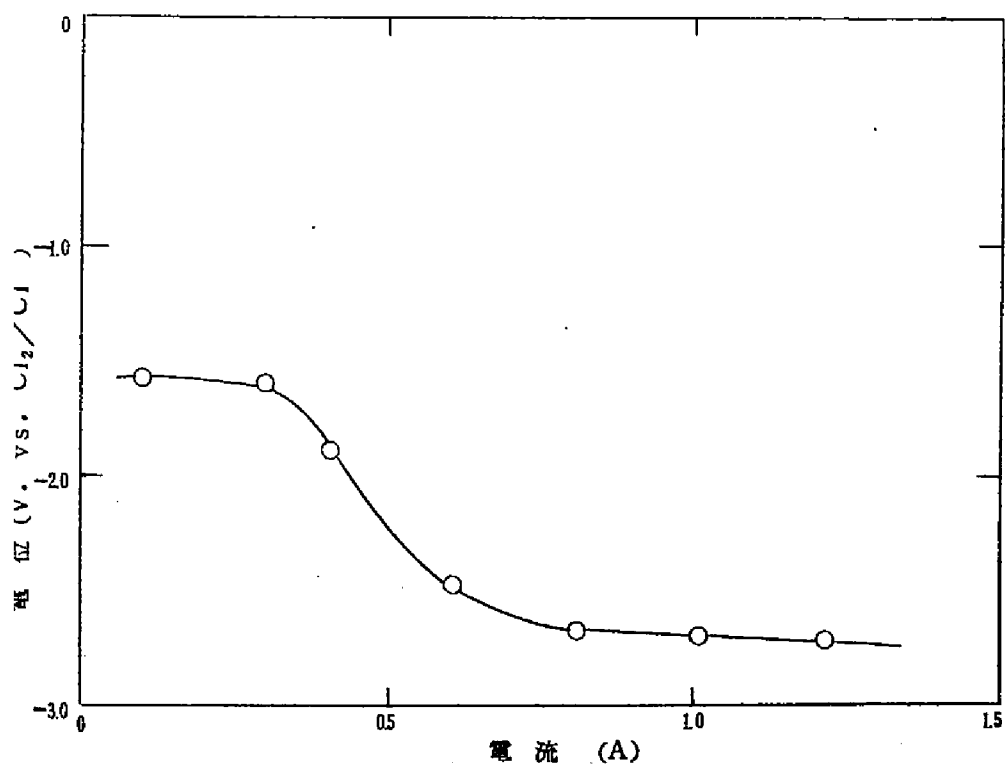


図 4-7 陰極における電流-電位特性 (スズ使用)

2-4 塩化水素と金属との反応速度

一定の流速で塩化水素を各種液体金属中に吹き込んだ場合の水素発生速度を、



(Me ; 2価金属)

なる反応の標準自由エネルギー変化量に対してプロットした結果を図4-8に示す。

反応速度の問題については、速度論的考察を加えて論ずるのが順当であるが、便宜的に、標準自由エネルギー変化量を反応の駆動力と考えて両者の関係を検討することにより、ある程度の知見を得ることができる。

図4-8に示したように、だいたいの傾向としては、標準自由エネルギーの変化量 $-\Delta F^\circ$ の値の増加とともに、水素発生速度は増加している。

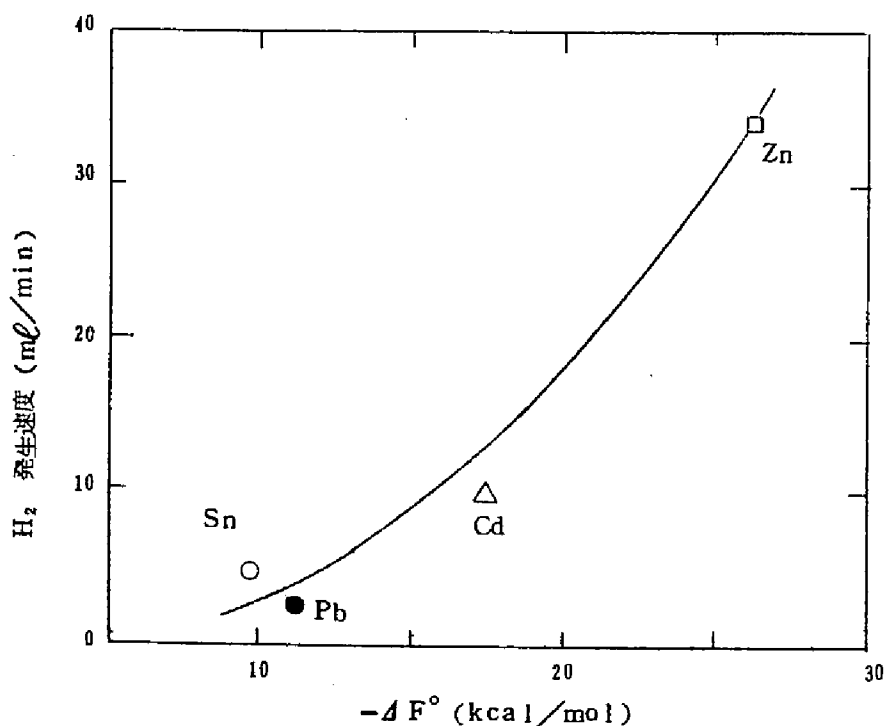


図4-8 $\text{Me} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$
(Me ; 2価金属)

なる反応における、標準自由エネルギー変化と H_2 発生速度との関係
(500℃, HCl流速 400 ml/min)

スズと鉛の場合は若干その順序がずれているが、スズは塩化水素と反応して塩化第二スズになる可能性もあり、このことが原因になっているとも考えられる。

しかし、液体金属の種々の物性の気液接触面積へおよぼす影響、あるいは生成塩化物の電解浴への溶解性など、未知の要因がまだまだ多く、明確な結論を下すにはいたらない。

2-5 金属選択の基準

すでに述べてきたように、分解電圧の高いものほど第1段目の反応で多くの電流が得られ、分解電圧の低いものほど、第1段目の反応で得られる電流は小さい。

しかし、気液の分散性を良くし、反応面積の増大がはかれるなら、得られる電流値を増大させることも可能である。

従って、電解槽の規模によって、選ぶべき金属種は当然変ってくるものと思われる。

すなわち、電流密度を若干犠牲にしても十分採算のとれるような生産規模ならば電解電圧の低いスズ、鉛などを選べばよく、同一床面積について大電流を得なければならないような場合には、電解電圧の面を若干譲歩して、亜鉛、カドミウムなどを選ぶことが賢明であろう。

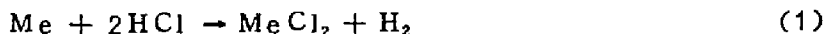
2-6 塩素発生極について

塩素の発生する陽極における挙動は、いずれの陰極を用いたときでも、すでに報告してきた塩化水素直接電解法でのものと全く同じで、オーム損以外の分極現象はほとんど観察されなかった。

第 3 節 結 論

液体金属陰極法による塩化水素からの塩素の回収法について、陰極に用いる液体金属種を中心に検討し、以下の結果を得た。

- (1) 亜鉛と同様、カドミウム、鉛、スズも、本方法における陰極として使用し得る。
- (2) これら陰極を使用して、それぞれの電流-電位特性をもとめると、



(Me ; 2 価金属)

なる反応により生成する塩化物の電解反応を示す第1段の領域と、金属リチウムの液体金属上への析出反応を示す第2段の領域の、2段階が観測される。

(3) 本方法における場合には、第1段の領域を増大させることが必要であり、(1)式で示される反応を促進しなければならない。

(4) (1)式で示される反応の反応速度は、標準自由エネルギー変化量に大きく依存し、変化量が大きいくほど反応速度の増大する傾向がみられる。

(5) 電解槽の目的、規模に応じて適当な液体金属をえらぶことができる。すなわち、電流密度を若干犠牲にしても十分採算のとれるような生産規模ならば、電解電圧の低くてすむスズ、鉛などを選べばよく、同一床面積について大電流を得なければならないような場合には、電解電圧の面を若干譲歩して、(1)式の反応速度が大きい亜鉛、カドミウムなどを選ぶことが賢明であろうと思われる。

第 5 章 工業化への試み

前章までの一連の基礎研究の結果，塩化水素を電解して水素と塩素を得る方法の一つとして，電解浴に熔融塩化物を用い，陰極に液体金属を使用して，塩化水素ガスをこの陰極中に吹き込んで塩化物および水素を生成せしめ，この塩化物をただちに同じ陰極上で電解して，陽極から塩素を得ると同時に，金属を陰極上に回収するという新しい方法に対して工業化への見通しを得たので，スケールアップへの第1段階として，50 A容量のベンチスケール電解槽を試作し，その作動特性についてくわしく検討した。

電流効率，槽電圧，原料塩化水素の水素への変換率などに関するデータは，ほぼ満足すべき結果を示し，また，長期にわたる運転の可能性も確認できたので，これらの結果について述べる。

第 1 節 実験装置および方法

1-1 電解装置

本実験に用いた電解装置を図5-1に示す。

電解槽には陶器（信楽焼，上部外径220 mmφ，内径185 mmφ，高さ440 mm，下部外径190 mmφ，内径160 mmφ）を用い，フタはステンレススチール（SUS-27）製のものを用いた。槽体上部とフタとの間には，テフロンパッキングを設けてガス漏れを防いだ。

電解浴には，塩化リチウム（58 mol %）—塩化カリウム（42 mol %）混合熔融塩2.2 kg（いずれも市販の一级試薬）を用いた。

陰極として用いる亜鉛には，市販の純度99.9%の粒状亜鉛5 kgを用いた。

陽極には，日本カーボン製の黒鉛を使用した。この電極の見取図を図5-2(a)に示す。

陽極の周囲には，6本の塩化水素吹き込み管（日本カーボン製炭素質導管の先端に多孔性炭素P11-0（孔の平均径150 μ，気孔率50%）を取付けたもの）を配置した。

この塩化水素吹き込み管の見取図を図5-2(b)に示す。

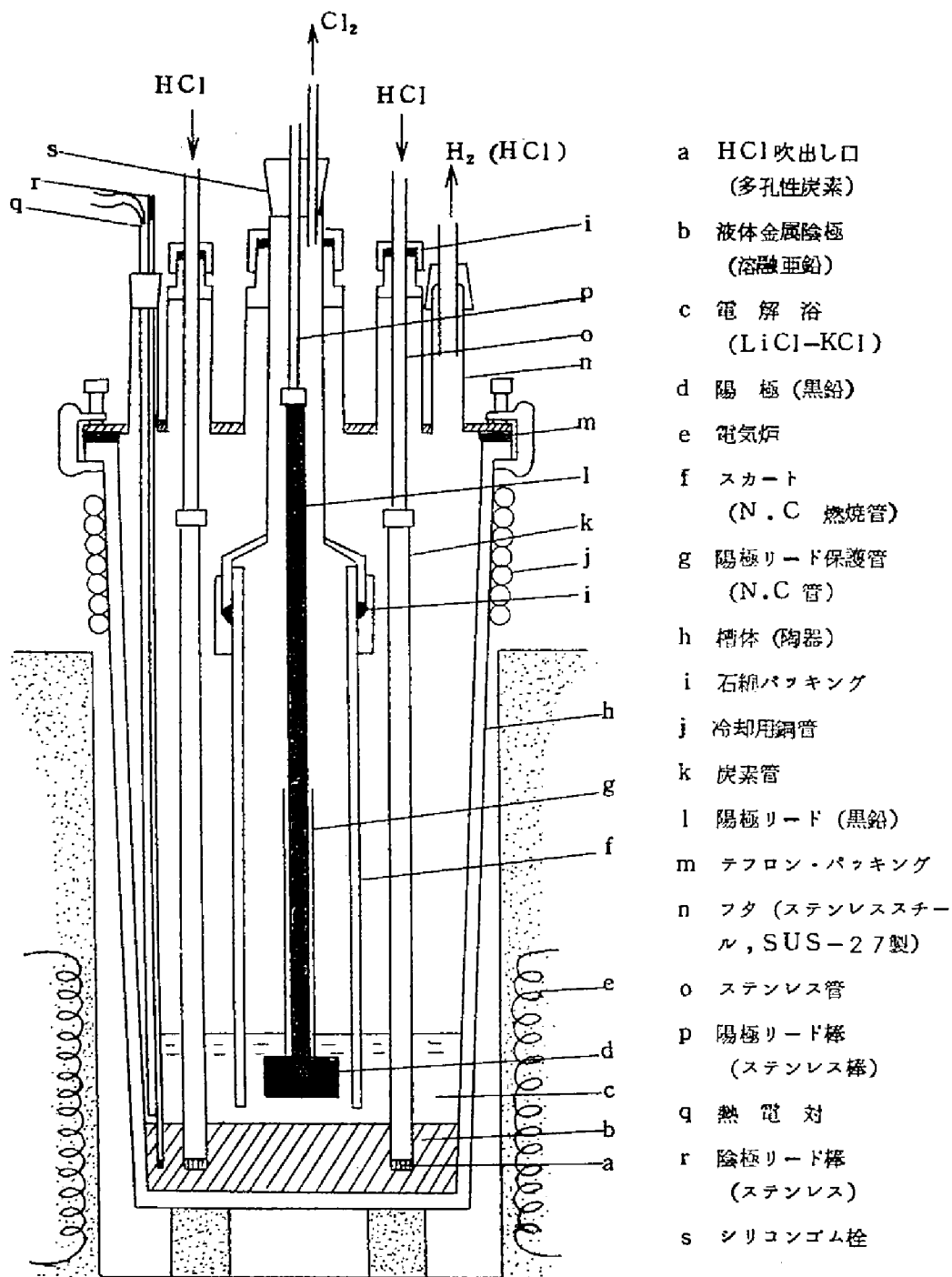


図5-1 50A電解槽 (間接法)

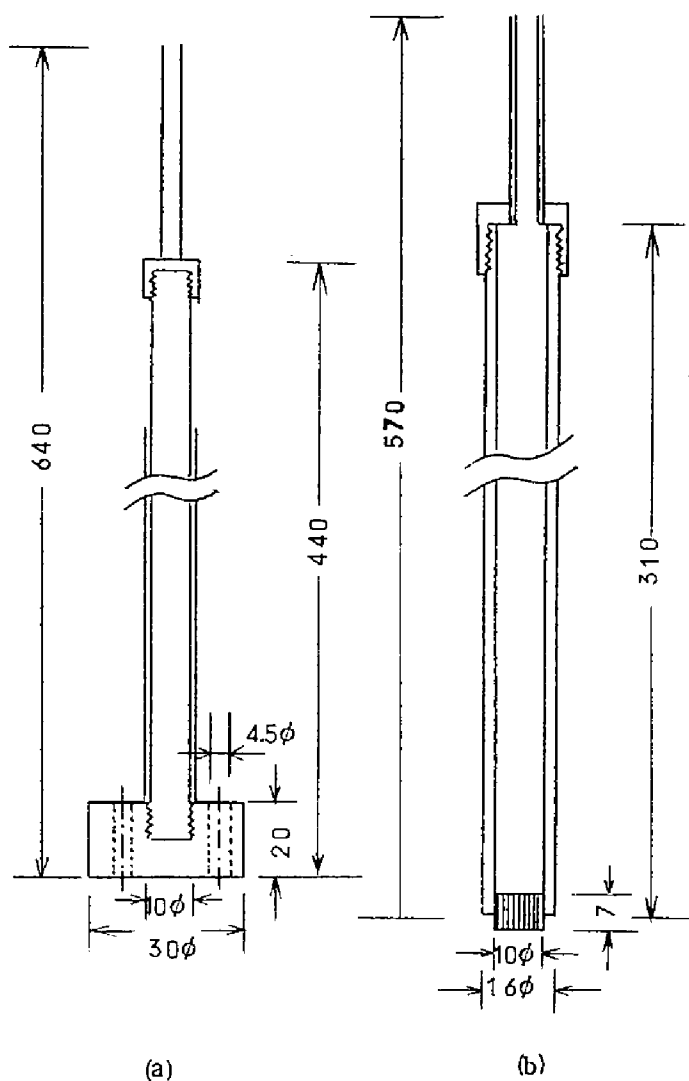


図5-2 陽極(a)およびHCl吹込み管(b)見取図 (単位mm)

また、亜鉛と塩化水素との反応により生成する水素と、陽極で発生する塩素との結合反応を防止するために、陽極の周囲をスカート（日本化学陶業製NC燃焼管、外径70mmφ、内径60mmφ）で囲った。

加熱にはカンタル炉を用い、Pt-Pt-Rh熱電対を浴中に挿入して温度を測定した。また、温度の制御には自動温度調節器（千野製作所製、E560型）を用いた。

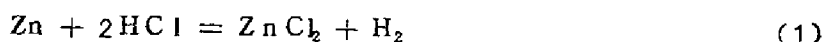
直流電源には、セレン整流器を用いた。

1-2 電解操作

上記組成の塩および亜鉛を溶解せしめた後、浴に電極を浸漬し、塩化水素吹き込み管より一定量の塩化水素を溶解亜鉛中に吹き込みながら電解を行なった。

塩化水素の供給方式としては、回分式と連続式のいずれの方式をも採用し得るが、回分式では極間距離を一定に保って電解を継続することは困難であるので、本実験ではすべて連続式で行なった。

塩化水素を連続的に供給しながら、電解槽を運転する場合、



なる化学反応による塩化亜鉛の生成速度と、



なる電解反応による塩化亜鉛の消失速度のバランスをとることにより、極間距離を一定に保って電解を継続することができる。

(1)式の反応により生成する塩化亜鉛の生成速度は、水素発生速度を測定することにより求めることができる。従って、原理的には、この水素発生速度を電流単位に換算して得られた電流値で電解を行なうことにより、生成と消費のバランスをとることができる。

しかしながら実際には、塩化水素の bubbling、陽極での塩素発生による frothing、さらには蒸気圧等のため、塩化亜鉛は若干損失するので、水素発生速度より求めた計算値よりもいくぶん小さい電流値で電解を行なわなければならない。本実験では、厳密な物質収支をもとめるまでにはいたらなかったが、以上のような点を十分考慮にいれて実験を行なった。

第 2 節 結果および考察

2-1 水素発生速度と塩化水素変換率

塩化水素の供給速度と水素発生速度および塩化水素変換率の関係は、表 5-1 のようであった。

表5-1 塩化水素変換率

HCl供給速度 (ml/min)	H ₂ 発生速度 (ml/min)	換算電流値 (A)	変換率 (%)
750	400	53	53.3
1000	450	60	45.0

なお、この場合の塩化水素の供給速度としては、吹き込み管壁からのガス漏れ分を補正した値をとった。また、塩化水素変換率の算出にあたっては、(1)式を計算の基準として用いた。

換算電流の値から、本実験に用いた電解槽の容量は、50～60Aとなる。

変換率の向上をはかるためには、ガスの吹き込み方式等を中心にさらに検討する必要がある。

2-2 電流-電圧特性

2-2-1 極間距離による変化

電解電流50Aまでの範囲について、極間距離を種々変えて電流-電圧特性を測定した結果を図5-3に示す。

極間距離をせばめることにより、浴抵抗の減少にもとづく槽電圧の低下がみられる。

極間距離はまだまだ短縮の可能性があるが、前章までにもたびたび述べてきた通り、現段階では陽極黒鉛の構造になんらの考慮をはらわず、平滑な円柱状で用いており、生成塩素ガス気泡の陰極金属面への接触などの危険性があるので、原理的には水銀法食塩電解の場合と同程度にまで極間距離をせばめることができるにもかかわらず、安全換業を行なう意味で、最小限5mmにとどめた。

2-2-2 温度による変化

電解温度は、装置材料の腐食や操作の難易、あるいは加熱用電力や電解電力など、種々の要素を考慮して最適条件を設定すべきものであり、系統的な研究が必要になってくる。

本実験では、上記の観点に、亜鉛 (m.p 419℃) と電解浴 (m.p 352℃) の融点、蒸気圧、および亜鉛と塩化水素との反応速度などの考慮を加味して、電解浴の温度を、500℃と560℃とした場合につき検討した。

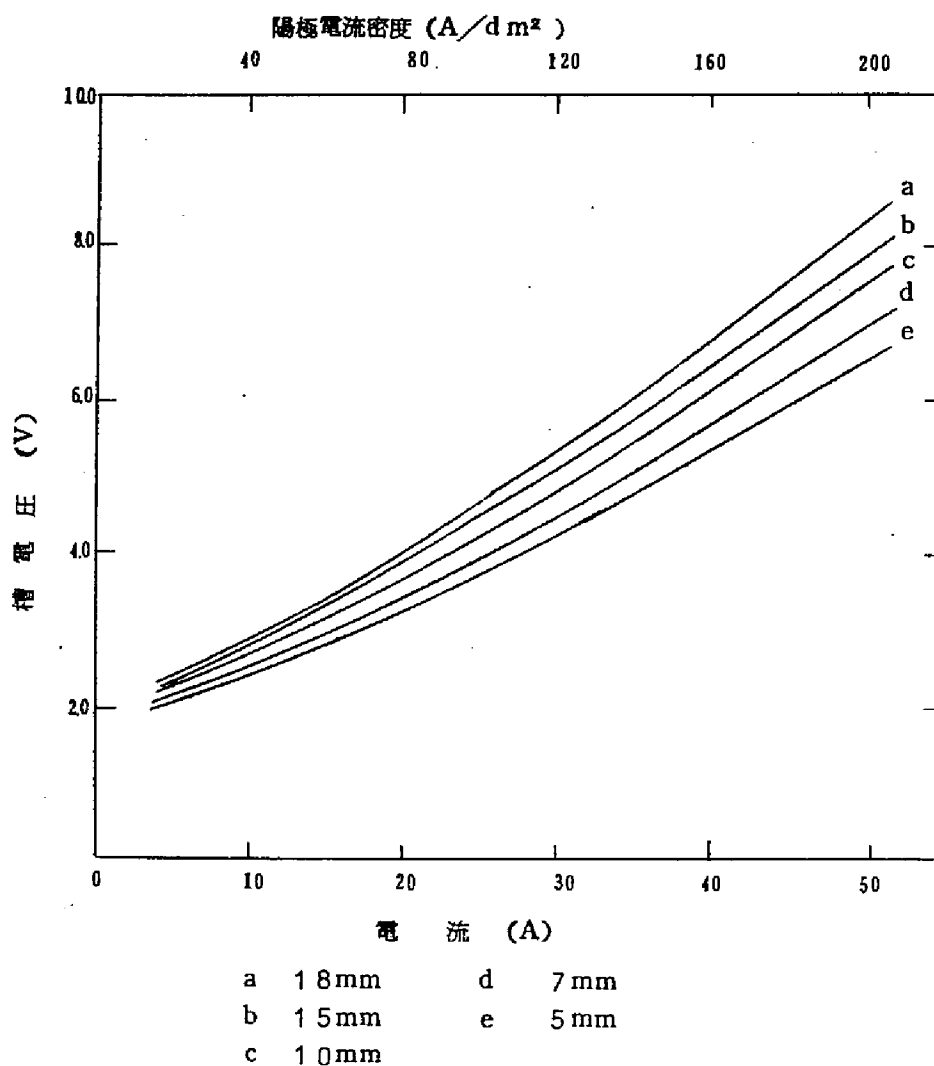
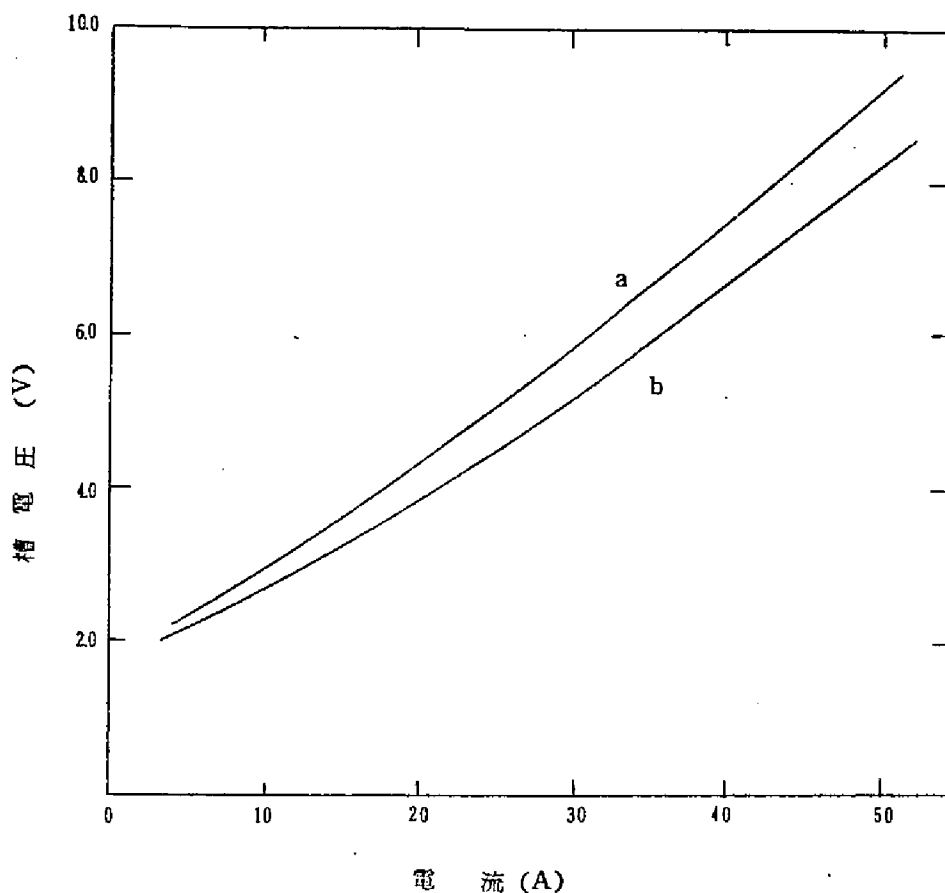


図5-3 極間距離と電流-電圧特性との関係 (560℃)

単味の塩化亜鉛の理論分解電圧は、500℃で1.60V、560℃で1.57Vである。

それぞれの場合につき電流-電圧特性を求めた結果を図5-4に示す。

なお、この場合は、極間距離を18mmとした場合の結果である。温度上昇にともなう槽電圧の低下は、主として浴抵抗の減少にもとづくものであろう。



a ; 500℃ b ; 560℃

図5-4 電解浴温度と電流-電圧特性との関係(極間距離18mm)

2-3 電流効率

2-3-1 極間距離による変化

極間距離と電流効率との関係は、電解電力の節減という問題を考えるときにも、きわめて重要な因子として常に念頭におくことが必要である。すなわち、電解電力消費の面からは、できるだけ極間距離を小さくとる方が好ましいわけであるが、反面、電流効率が極間距離をせばめることにより低下することは当然予測されるところであり、実際に極間距離を設定する場合には、両者のかねあいが問題になってくる。

本実験では、極間距離を6mm、10mm、18mmとした場合について、電解電流

50 A (陽極電流密度 200 A/dm^2) での、陽極での塩素発生電流効率を求めた。
結果を図5-5に示す。

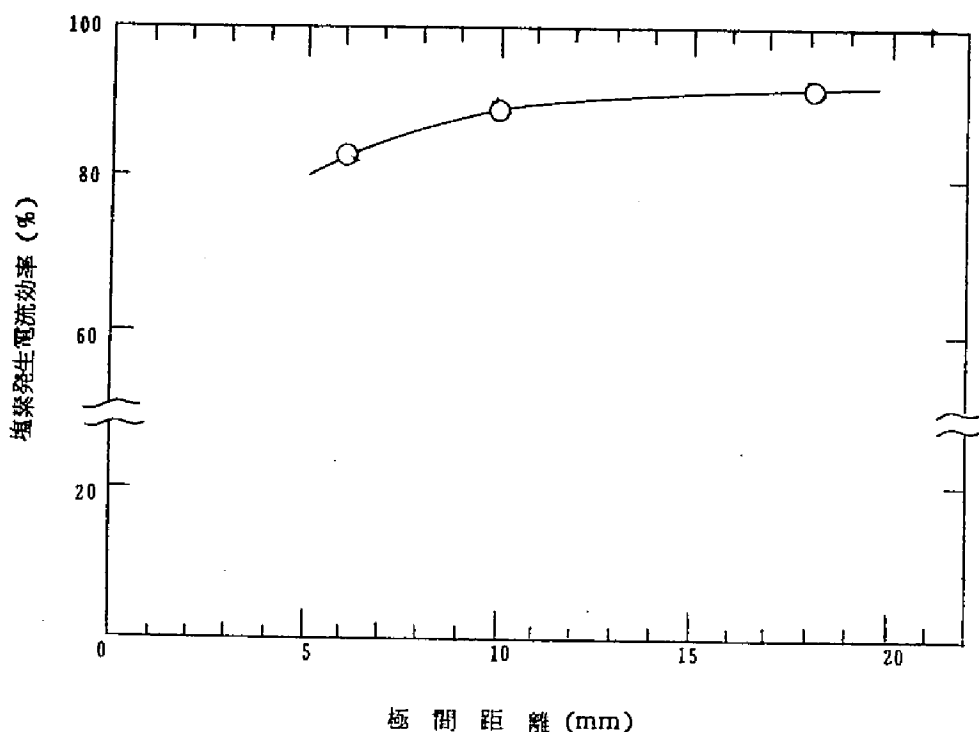


図5-5 極間距離と電流効率との関係

(電解浴温度 50.0°C , 陽極電流密度 200 A/dm^2)

塩素の定量法は従来の通りである。

極間距離10mm以上では、ほぼ90%以上の電流効率であるが、6mmになると急激に減少して、80%程度となる。

2-3-2 電流密度による変化

電流密度による電流効率の変化を、極間距離を18mmとした場合について求めた。
結果を図5-6に示す。

電流密度の増加につれて、次第に電流効率は向上していく。

電流効率低下の最大の原因は、やはり亜鉛と塩素との再結合反応によるものと思われる。
これは、浴に溶解した塩素の陰極金属亜鉛面への拡散、あるいは陰極金属亜鉛の浴中への

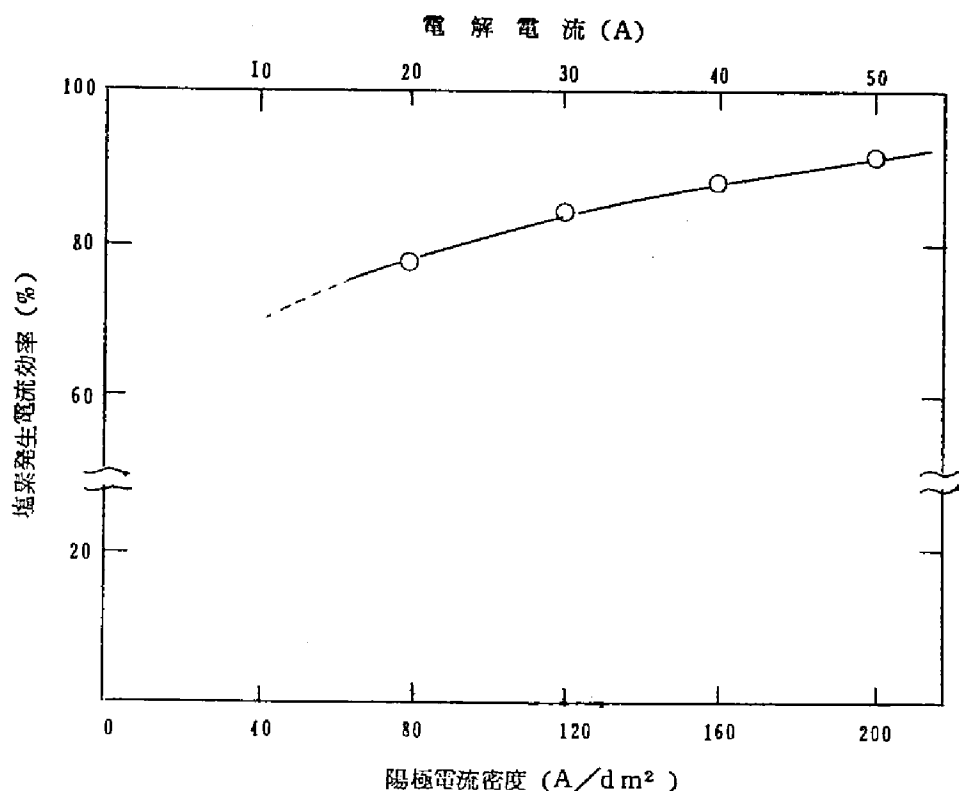


図5-6 電流密度と電流効率との関係
(電解浴温度500℃, 極間距離18mm)

拡散によって支配されるものと思われ, この拡散速度は電流密度によらず一定であるので, 電流密度の小さい領域で, この影響が顕著にあらわれている。

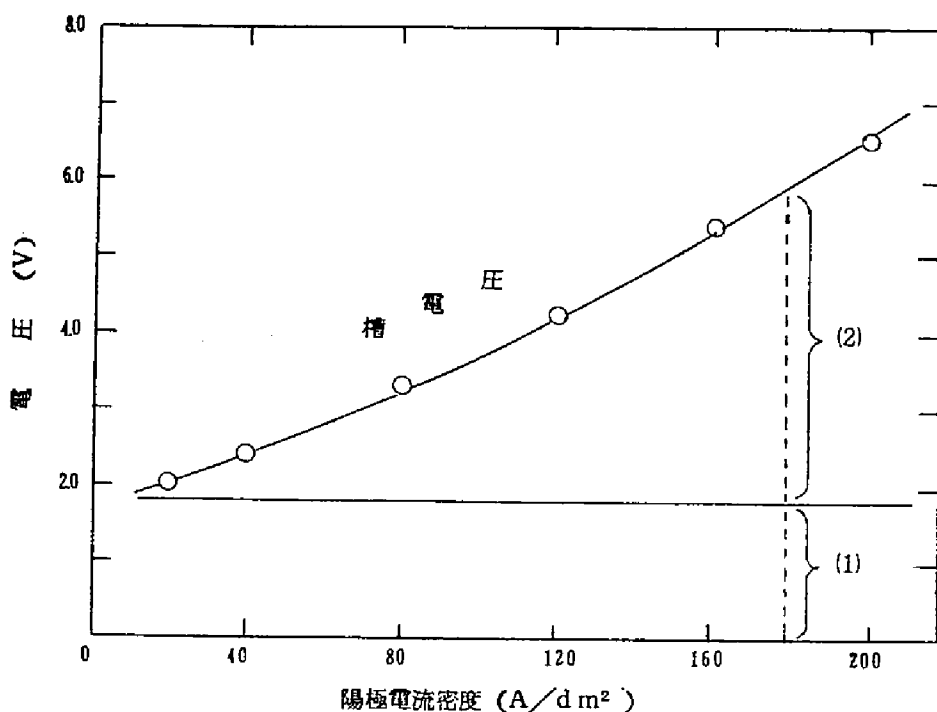
2-4 電圧収支

本電解槽作動時における電圧収支を模式的に示すと, 図5-7のようになる。

極間距離は5mmに設定し, オーム損の測定は, 電解電流切断法により行なった。

オーム損による電圧損失がかなり大きく, 今後に残された課題である。

本実験では, オーム損の内訳を詳細に測定するまでにいたらなかったが, 電極リードの取り方や接触抵抗の低減など, さらに工夫を加える必要がある。



(1) 理論分解電圧+両極での過電圧

(2) オーム損

図5-7 電解槽作動時における電圧収支
(電解浴温度560℃，極間距離5mm)

第3節 結 論

塩化水素を電解して水素と塩素を得る方法の一つとして、電解浴に熔融塩化物を用い、陰極に液体金属を使用して、塩化水素ガスをこの陰極中に吹き込んで塩化物および水素を生成せしめ、この塩化物をただちに同じ陰極を用いて電解することにより、陽極から塩素を得ると同時に、金属を陰極上に回収するという新しい方法の工業化への第1段階として、50A容量のベンチスケール電解槽を試作し、その作動特性についてくわしく検討して、以下の結果を得た。

(1) 本電解槽は、50Aでの一昼夜連続運転をも含めた、一週間の長期実験においても、なんらの不都合な故障、損傷も生じなかった。

(2) 本装置での最大水素発生速度は450ml/minで、これは電解電流60Aに相当している。

塩化水素の水素への変換率は50%程度である。

(3) 電流-電圧特性は極間距離の短縮とともに向上し、極間距離5mm、560℃での電解に際して、電解電流50Aで槽電圧は65Vを示した。

(4) 電流-電圧特性は温度の上昇とともに向上し、これは主として浴抵抗の減少によるものであらうと思われる。

(5) 電流効率は極間距離に依存し、極間距離10mm以上では、ほぼ90%以上の値が得られるが、6mmでは80%程度となる。

(6) 電流効率は電流密度に依存し、電流密度が増すほど効率は向上する。

電解浴温度500℃、極間距離18mmでの電解に際して、電解電流50A（陽極電流密度200A/dm²）で電流効率として90%なる値が得られた。

(7) 本電解槽作動時の電圧収支をもとめ、オーム損低減の必要性を再確認した。

第 6 章 反応塔を用いる電解法の検討

液体金属陰極法により塩化水素から塩素と水素を回収する方法について、前章までに種々述べてきた。

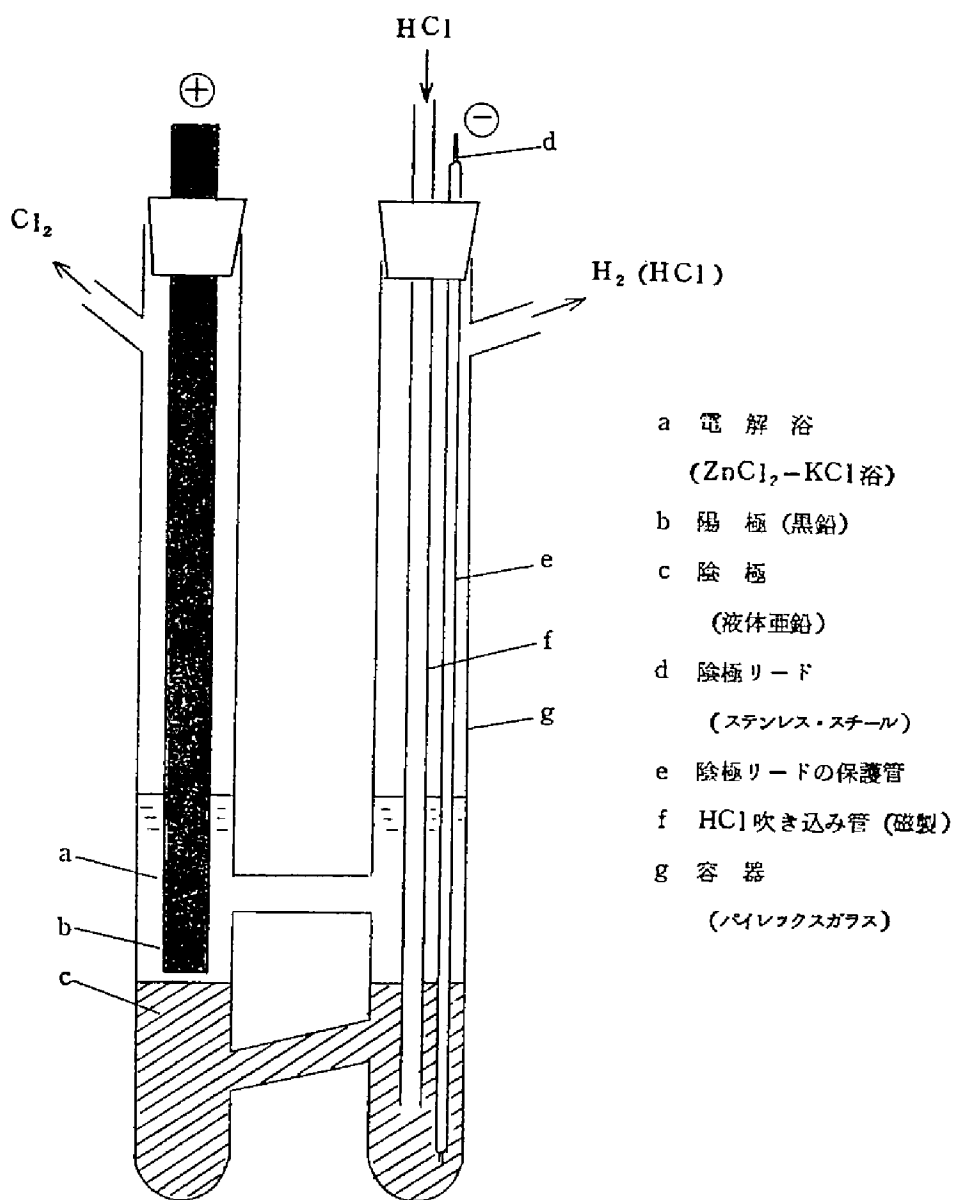
本章においては、この方法のスケールアップへの予備段階として、両極で発生する塩素と水素の再結合防止、電解操作の能率向上を目的として、塩化水素と液体金属を反応させて金属塩化物と水素とにする部分を、電解装置とは別個に設置して、両部分の間を、連通管によって接続する方式の装置を考案し、液体金属として亜鉛を用い、種々検討を加えた場合の結果について述べる。

第 1 節 実験装置および方法

本実験に使用した装置を図 6-1 に示す。本装置は、原理的には第 3 章および第 4 章で述べた装置となんらかわるところはない。しかし、本装置の場合、電解部と反応部とが別々になっていて、これらが 2 つの連通管によって連結されており、液体金属と電解浴の界面を図に示してあるように 2 つの連通管の中間に位置するように保って電解を行なうので、発生する水素と塩素の再結合を完全に防ぐことができ、また、ガスの吹き込みによる陰極金属面（電解部）のゆれを極力防ぐことができる。また、スケールアップの段階で、電解部は電解部、反応部は反応部と、それぞれ別個に検討し、それぞれの最適条件を見出せば、装置全体としての最適条件がただちにもとまるという利点も有る。

さて、このような装置を用いて継続して電解を行なうためには、亜鉛イオンの電解浴中における拡散速度が電極反応速度にくらべて速ければ、反応部で生成する塩化亜鉛の生成速度にみあうだけの電流で電解を行なえばよい。すなわち、このことによって塩化亜鉛の生成速度と電解による消費速度のバランスをとることができる。

生成速度と消費速度のバランスがとれば、陰極液体金属の全量も一定に保てることになり、陰極金属面の上下の変動がなく、極間距離が一定に保てるので、長時間の一定条件下の連続電解が可能となる。



(陽極みかけ面積約 1 cm^2 , 陰極みかけ面積約 2 cm^2)

図 6-1 実 験 装 置

本実験においては、第3章、第4章および第5章で用いた塩化リチウム—塩化カリウム混合溶融塩を用いずに、塩化亜鉛（54 mol %）—塩化カリウム（46 mol %）混合溶融塩を用いたが、これにはそれほど深い意味はなく、蒸気圧の比較的大きい塩化亜鉛が電解浴中に高濃度に存在する場合の、電解時の塩化亜鉛の損失がどの程度であるかを観察することを意図したためというだけである。

陽極には黒鉛を使用した。電解および測定の方法は従来の通りである。

第 2 節 結果および考察

2-1 極間距離と槽電圧との関係

極間距離を4 mm, 3 mm, 2 mmとした場合について、電流と槽電圧の関係を求めた結果を図6-2に示す。

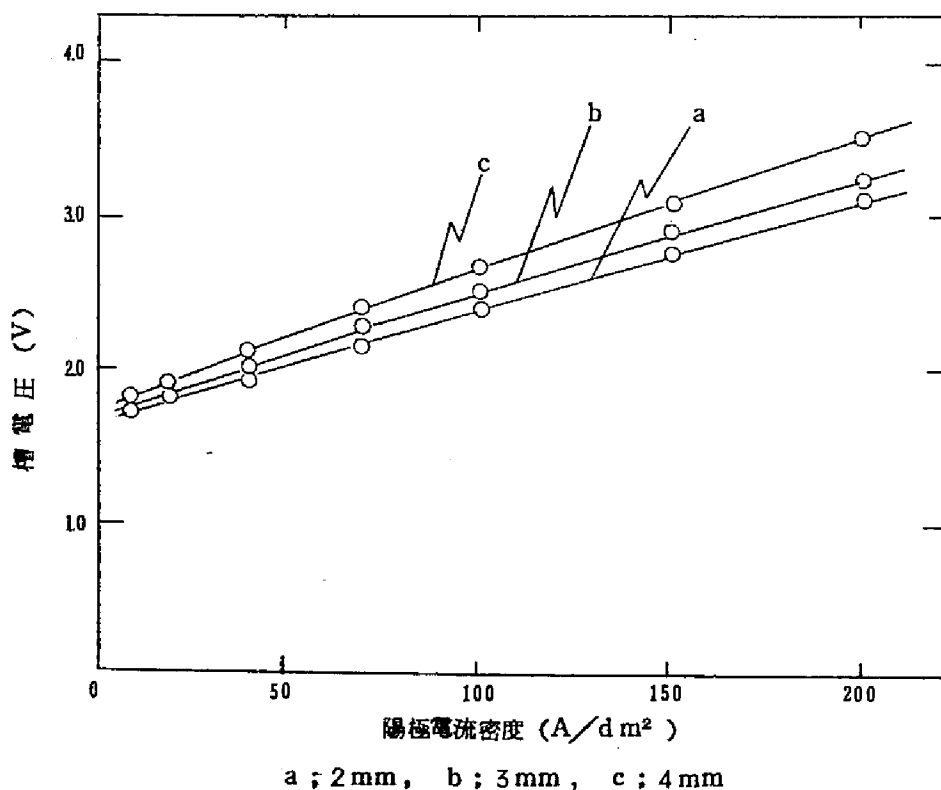


図6-2 槽電圧と極間距離との関係

この図から、極間距離を小さくしていくにつれて槽電圧の低下することがわかる。

なお、この実験で2 mmの極間距離の場合には、高電流密度になると、陽極で発生する塩素ガスの気泡が液体金属陰極面に接触するような現象がみられた。

電流効率を求めることはしなかったが、なんら細工をほどこさない平滑な黒鉛棒を使用した場合には、操業の安全性などを考慮すると、塩素ガスの金属面への接触が全くみられないような、4 mm程度の極間距離は必要であると思われる。

2-2 電圧収支

2-1の結果から、極間距離4 mmの場合について電圧収支を求めた。

得られた結果を図6-3に示す。

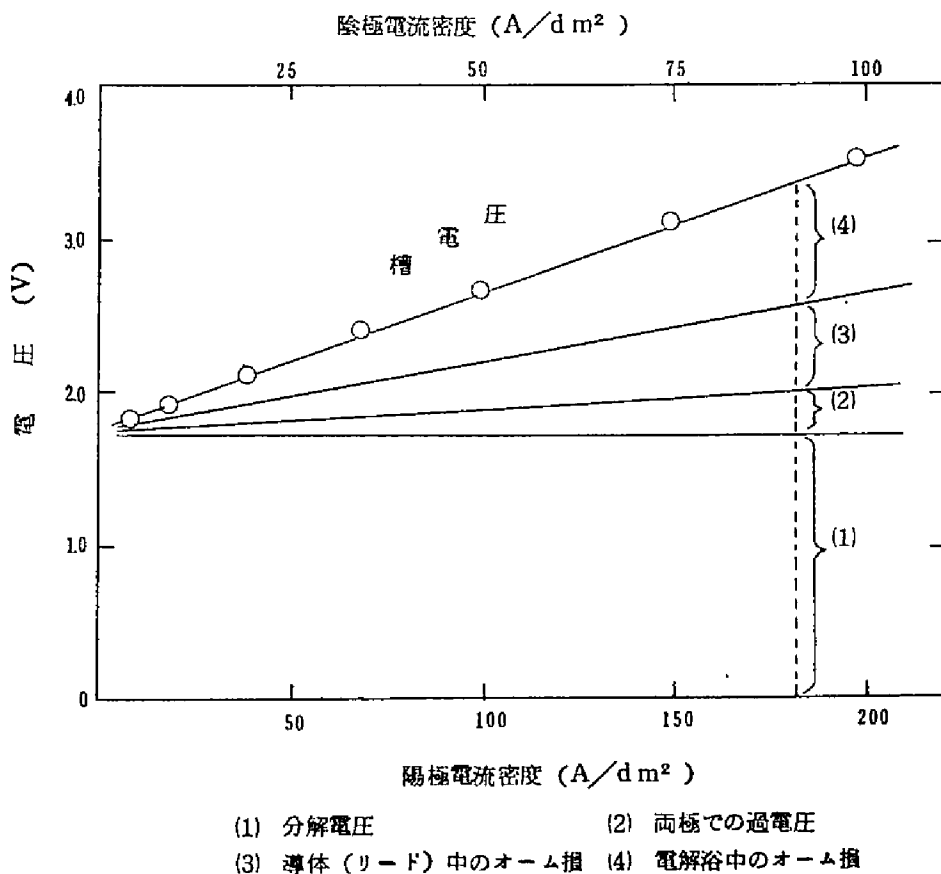


図6-3 電解槽作動時における電圧収支 (500°C)

全槽電圧のうち、オーム損の占める割合はかなり大きく、なかでも電解浴のオーム損がかなり大きい。電解浴の電導度の向上という問題も、今後の大きな課題である。

2-3 塩化水素の水素への変換率

本実験では、変換率の向上という問題はさておいて、塩化亜鉛の生成速度そのものを把握すれば十分であると考え、塩化水素の吹き込みに、従来のような多孔性炭素を用いることはせず、磁製管をそのまま使用した。従って結果は従来の変換率にくらべてはるかに低かったが、参考のために表6-1に示しておく。低い結果しか得られなかったのは、気液の接触面積の相違が大きな原因になったものと考えられる。

表6-1 塩化水素変換率

供給 HCl 量 (ml/min)	生成 H ₂ 量 (ml/min)	変 換 率 (%)
90	9.3	20.6
180	11.0	12.2

2-4 電解の継続

本実験装置では、原料供給方式として、回分式、連続式のいずれの方式をも採用することができ、ここでは特に連続式の場合について検討した。

表6-1の結果から、塩化水素供給量を90ml/min程度に保った場合、水素発生量は9.3ml/minであり、この値から塩化亜鉛の生成速度を換算して、塩化亜鉛についての物質収支のつり合う電解電流を算出すると約1.2Aとなる。従って、理論的には、塩化水素供給量を90ml/min程度に保った場合には、1.2Aで電解を継続すれば、長期にわたる電解操作が可能である。

しかし、本実験に用いた塩化亜鉛(54mol%)—塩化カリウム(46mol%)混合熔融塩では蒸気圧の比較的高い塩化亜鉛が電解浴中に高濃度に存在し、蒸発による損失のおそれがあること、飛沫同伴によって浴自体が若干減少するおそれもあることなどの点を考慮して、1.1Aでの連続電解を行なった。

約5時間電解を継続して、電解槽内の状態を観察したが、液体金属亜鉛と電解浴の界面

の位置はほぼ一定であり、さらに長期にわたる同一条件下での連続電解が可能であるものと思われる。

第 3 節 電解型式の検討

第5章で述べた50A容量の間接電解槽は、第1編第8章で述べた20A容量の直接電解槽を基本にして作製したものであり、陰極金属面の、塩化水素のbubblingによる揺れが完全には防止できなかったこと、リード部分の接触抵抗を除くことができなかったこと、などの種々の不都合を生じたことはいなめない。

今後、本方法の工業化への段階としては、原料塩化水素の水素への変換率の向上、電解槽容量の増大、陰極面の揺れの防止、ならびに操業の安全性を考慮すれば、本章で検討したような、反応部と電解部とを別々にした型式の電解槽を作製するのが好ましいようである。

以上のような観点から、液体金属陰極法により塩化水素から塩素と水素を回収するための電解槽モデルとして、一応図6-4に示すようなものが考えられる。

反応部では塩化水素ガスと液体金属との接触時間を延長して、塩化水素の水素への変換率を増すために、たて長にする。

電解部では幅を広くとって、電解を効率よく行なわしめ、かつ陰極面の揺れも極力防止できるようにしている。

反応部で生成した金属塩化物は、連通管を通して電解部に達し、ここで電解されることになる。

しかしながら、このような型式の電解槽の作製には、構成材料の面でまだまだ問題点が多く残されており、今後の課題である。

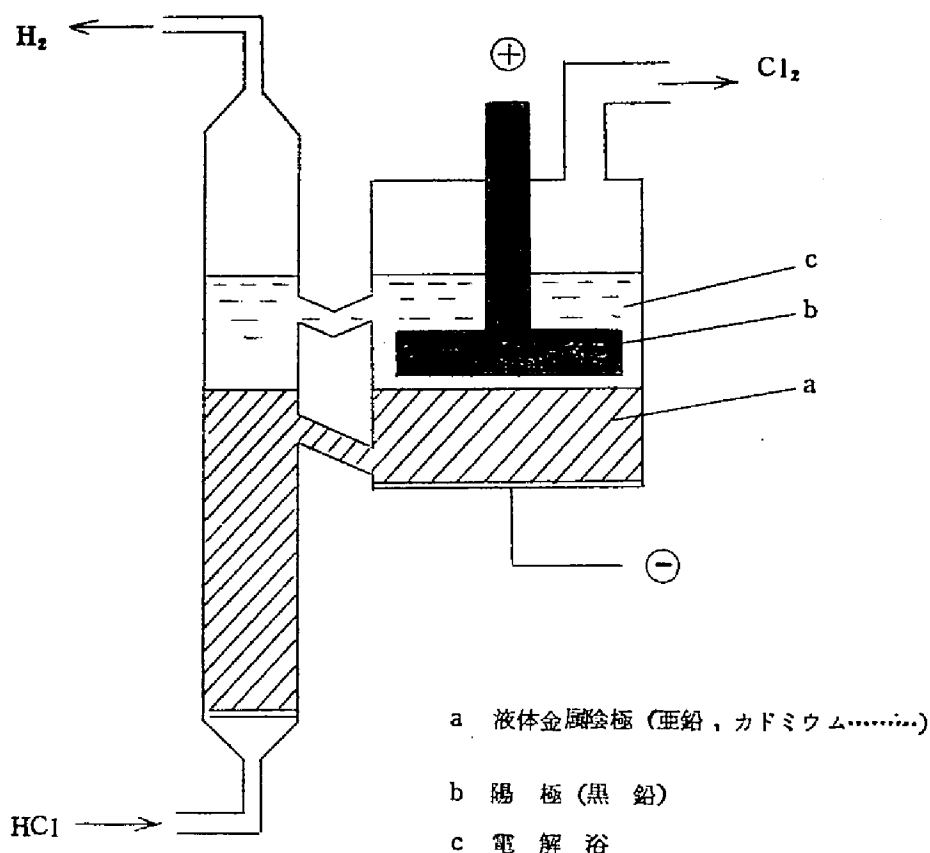


図6-4 電 解 槽 モ デ ル

第 3 節 結 論

塩化水素と液体金属を反応させて金属塩化物と水素とにする部分を，電解装置とは別個に設置して，両部分の間を連通管によって接続する方式の装置を考案し，液体金属として亜鉛を，電解浴としては，塩化亜鉛（54mol %）—塩化カリウム（46mol %）混合熔融塩を用いて検討し，以下の結果を得た。

- (1) 本装置で安全に電解するためには，4mmの極間距離を必要とする。
- (2) 本電解槽作動時の電圧収支を，極間距離4mmの場合について求めると，陽極電流密度 200 A/dm^2 での電解で槽電圧は3.5Vで，このうち43%はオーム損に起因するものであり，特に電解浴部分に起因するオーム損が大きい。

(3) 本装置を用いて、5時間以上の同一条件下の連続電解が可能であった。さらに長期の連続電解も十分に可能である。

(4) 本方法の工業化の段階において望ましいと思われる電解槽モデルを提案した。

今後に残された課題としては、塩化水素と金属との反応部分を、変換率の向上と金属塩化物生成速度の増大という両面から重点的に検討していくこと、さらに槽電圧の低下をはかるべく陽極黒鉛の構造と電解浴組成について検討していくことなどがあり、多くの研究の余地がある。

第 7 章 本方法と他方法との比較

第1編第3章第5節において、塩化水素ガスの直接電解により塩素と水素を得る方法と、既存の他方法との比較を、電解電流密度と端子電圧との関係を中心にすでに論じた。

本章では、これらの方法にさらに本編で詳細に検討してきた液体金属陰極法を加えて、総括的な比較を行なう。

図7-1に、de Nora 槽、酸化電解法、塩化水素ガス直接電解法、液体金属陰極法の四つの方法における、電解電流密度と端子電圧との関係を示す。

高電流密度で電解槽を運転する場合に、熔融塩を電解浴として用いる、著者の提案した

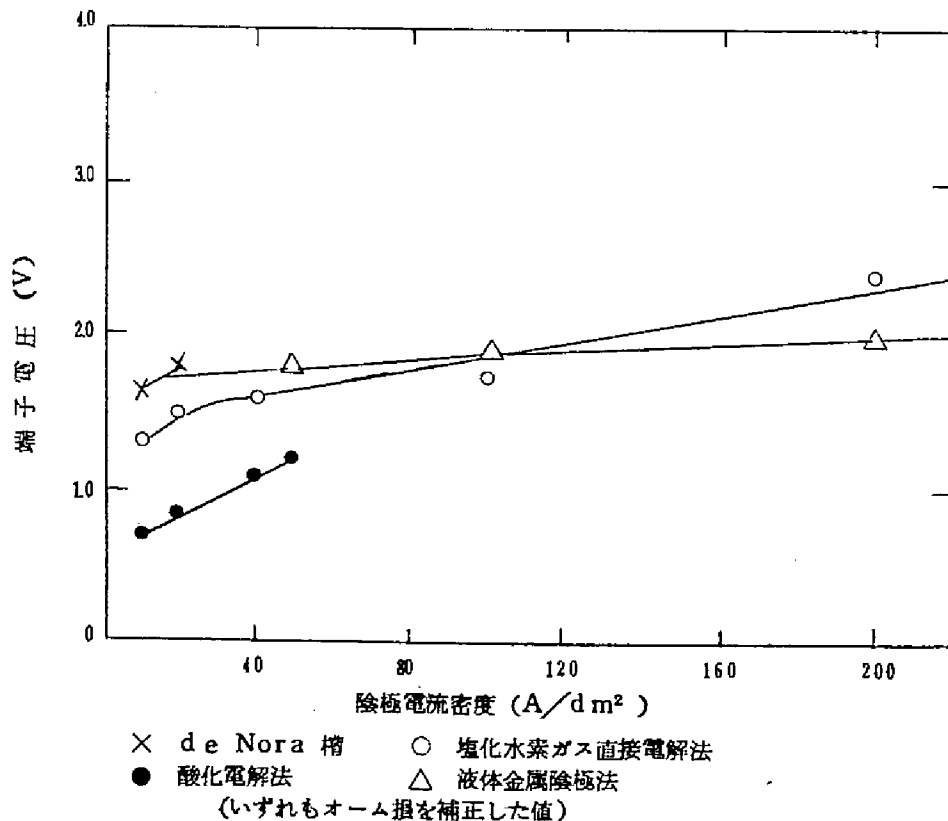


図7-1 種々の方法における、電解電流—端子電圧特性の比較

二つの方法，塩化水素ガス直接電解法および液体金属陰極法の特徴が顕著に發揮できることがわかる。

低電流密度領域では，端子電圧の面で酸化電解法の方が有望のようである。

しかし，この場合には，陰極に酸素を吹き込んで減極剤として電極反応に関与させる方式をとっており，総反応は，



となる。従って，著者の提案した二方法では陰極で水素が得られるが，酸化電解法では陰極から水素を得ることができない。また，酸化電解法では， 100 A/dm^2 程度の電流ですでに限界電流に達することが予想でき，これ以上の高電流密度での電解は不可能と思われる。

塩化水素ガス直接電解法と液体金属陰極法のうち，いずれがすぐれ，いずれが劣るかということとは，いちがいいには判断しにくい。

それぞれの特色をよく把握して，適宜両者の選択をすることが望ましい。

理論分解電圧は直接電解法の場合の方が低くてすみ， 40 A/dm^2 程度の低電流密度での電解では，端子電圧は液体金属陰極法にくらべて小さい。しかし， 100 A/dm^2 というような大きい電流密度になると分極が大きくなって，液体金属陰極法の場合の端子電圧よりも大きくなり，不利となる。また，直接電解法の場合，水素と塩素の再結合を防ぐための隔膜が不可欠であり，大電流密度での電解ではこれによるオーム損が問題となってくる。

液体金属陰極法では，本稿にすでに述べたごとく，隔膜の必要がなく，従ってオーム損による電圧損失が直接電解法の場合にくらべていちじるしく小さくなる。

結局，小電流密度での電解では直接電解法が有利，大電流密度での電解では液体金属陰極法が有利ということになる。

また，直接電解法では若干取扱いの面倒なガス拡散型電極を用いなければならず，液体金属陰極法ではその必要がないというような工学的な因子も当然考慮には入れるべきであろう。

第 8 章 総 括

著者は、塩化水素から電解法によって塩素を回収する方法として、第1編で述べた、多孔性電極を用いた塩化水素ガスの直接電解法とは原理をこととした、液体金属を陰極として用いる電解法を考案し、基礎研究からベンチスケールでの研究まで、系統的にその可能性を検討した結果について、詳細に論じてきた。

本編を通じて得られた主な結論をえらびだして、ここに列挙し、本編の結びにかえたい。

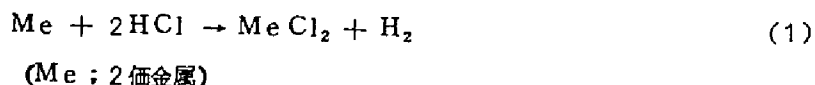
今後、本方法の工業的規模への発展過程において、必ず参考になるものと信ずる。

(1) 塩化水素を電解して水素と塩素を得る方法の一つとして、電解浴に熔融塩化物を用い、陰極に液体金属を使用して、塩化水素ガスをこの陰極中に吹き込んで塩化物および水素を生成せしめ、この塩化物をただちに同じ陰極上で電解して、陽極から塩素を得ると同時に、金属を陰極上に回収するという新しい方法を提案した。

(2) 本方法を、液体金属として亜鉛を用いた場合について詳細に検討し、熔融亜鉛と塩化水素との反応性、陰極および陽極の電流—電位特性、電解槽作動時の電圧収支、陽極における塩素発生電流効率などのデータから判断して、工業的規模への発展の可能性を有するとの結論を得た。

(3) 亜鉛と同様、カドミウム、鉛、スズも、本方法における陰極として使用し得る。

(4) これら、種々の液体金属陰極を使用して、それぞれの電流—電位特性をもとめると、



なる反応により生成する塩化物の電解反応を示す第1段の領域と、金属リチウムの液体金属上への析出反応を示す第2段の領域の、2段階が観測され、本方法における場合には、第1段の領域を増大させることが必要である。

すなわち、(1)式で示される反応を促進しなければならない。

(5) (1)式で示される反応の反応速度は、当該反応の標準自由エネルギー変化量に大きく依存し、変化量が大きいくほど反応速度の増大する傾向がみられる。

(6) 電解槽の目的、規模に応じて適当な液体金属をえらぶことができる。すなわち、電

流密度を若干犠牲にしても十分採算のとれるような生産規模ならば、電解電圧の低くてすむスズ、鉛などを選べばよく、同一床面積について大電流を得なければならないような場合には、電解電圧の面を若干譲歩して、亜鉛、カドミウムなどを選ぶことが賢明であろうと思われる。

(7) 本方法の工業化への第一段階として、50 A容量のベンチスケール電解槽を試作し、その作動特性についてくわしく検討した。

最大水素発生速度は450 ml/min で、これは電解電流60 Aに相当している。

電流-電圧特性は、極間距離の短縮、温度の上昇とともに向上し、極間距離5 mm、560℃での電解に際して、電解電流50 Aで、槽電圧は65 Vを示した。

電流効率、極間距離の短縮、電流密度の減少とともに減少し、電解浴温度500℃、極間距離18 mm、電解電流50 A (陽極電流密度200 A/dm²)での電解に際して90%なる値が得られた。

本電解槽は、50 Aでの一昼夜連続運転をも含めた、一週間の長期実験においても、なんらの不都合な故障、損傷も生じなかった。

(8) 塩化水素と液体金属を反応させて金属塩化物と水素とにする部分を、電解装置とは別個に設置して、両部分の間を連通管によって接続する方式の装置を考案、試作して、長時間の連続電解に成功した。また、本方法の今後の進展の方向を指図するものとして、反応部と電解部とを別々にした型式の電解槽モデルを提案した。

(9) 第1編で述べた直接法や既存の他方法との比較をして、それぞれの長短について論じた。

第 3 編 総括ならびに結論

有機塩素化工業における副生塩化水素の需給のアンバランスの解消策として、副生塩化水素から塩素を回収することによりこれを循環使用しなければならないという、工業的要請が生じ、これに対処するために塩化水素の電解法を研究することが本研究の目的であった。

従来、塩化水素の電解は、塩酸水溶液の電解にかぎられており、このような場合については、すでに世界各国で、もはや改良の余地がないとさえ思えるぐらいに研究、開発しつくされてきた。

若者は、近年新しい電解質として注目されつつある熔融塩に着目し、これを電解浴として、水溶液系よりも高温度な領域で電解を行なう、第1編で述べた直接電解法、第2編で述べた間接電解法、という2つのそれぞれ原理をことにする新しい型式の塩化水素電解法を考案し、研究を行なった結果、これら2方法がいずれも、工業化への可能性を有すると結論を得た。

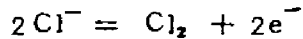
本論文は、これら2方法に関する研究結果についてのものである。

第1編においては、塩化水素からの塩素の回収法として、電解浴に塩化物熔融塩を用いて、塩化水素ガスの直接電解により、陽極から塩素、陰極から水素を得る新しい方法を提案し、さらに、下記のような結果を述べた。

- (1) 本方法による、塩素および水素の発生に対する電流効率 η は、 200 A/dm^2 においても、80%以上の値が得られ、この値も、装置の改良により、まだまだ向上させ得るものと思われる。
- (2) 供給塩化水素の、電解による水素および塩素への変換率を算出し、 200 A/dm^2 で、24.0%なる値を得た。
- (3) 電解浴は、20時間の連続作動後においても、損失その他の変化はほとんどみとめられず、半永久的に使用し得る可能性を得た。
- (4) 実験用電解槽での、作動時の電圧収支を求め、スケールアップへの可能性を見出した。

(5) 既存の他方法と比較し、本方法の有利さを確認した。

(6) 陽極での電位決定反応は、



であり、この反応は可逆的で、電極電位と塩素分圧の間ではネルンスト式で示される関係が満足される。

(7) 陰極での電位決定反応は



であるが、この反応は炭素電極上では可逆性にとぼしく、塩化水素と水素の間の分圧の関係を变化させた場合、陰極電位はネルンスト式に従った応答を示さない。

(8) 陽極での塩素発生反応の過電圧は非常に小さく、現段階においては大きな問題にはならない。

(9) 陰極での塩化水素還元反応の過電圧は比較的大きく、これは主として、吸着過程をも含めた物質移動過程の遅れに起因するものである。

(10) 陰極電流密度 100 A/dm^2 以下での電解では、塩化水素ガスの直接還元反応が陰極主反応となり得るが、この場合には、気体-液体-固体の三相界面の形成を十分心がけねばならない。

(11) いったん陰極炭素上にリチウムの析出がはじまると、電極性能は劣化する。この場合は主としてリチウムの析出とそれにつづくリチウムと塩化水素の純化学的反応による水素の発生という経路で反応が進行するようになる。

(12) 陰極部でリチウムの析出が顕著にみとめられるようになる電流値、すなわち、最大許容電解電流 $[I_{\text{max}}]$ の大小は、供給塩化水素ガスの流量に依存する。

(13) リチウムの析出をともなった反応の場合、電流-電圧特性は、電解浴へ露出した部分の陰極の見かけの体積に依存する。従って、体積電流密度なる概念を導入することにより電流-電圧特性を説明することができる。

(14) パラジウムまたは白金を、電解浴中に塩化物の形で添加あるいは陰極炭素上に金属の形で添加すれば、陰極過電圧をいちじるしく減少させることができる。

(15) 20 A 容量のベンチスケール電解槽を試作し、その作動特性についてくわしく検討した結果、工業的規模への発展の可能性を見出した。

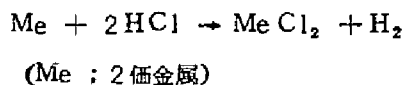
(16) $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 系, $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$ 系, $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{ZnCl}_2$ 系は, いずれも, $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 系にかわる電解浴として用いることが可能で, 取扱い操作も比較的容易である。これらの浴は, $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 系にくらべて安価な点は有利であるが, 電導度, 浴の安定性, 副反応の起りやすいことなどの点で劣るようである。

第2欄においては, 塩化水素を電解して水素と塩素を得る方法の一つとして, 電解浴に熔融塩化物を用い, 陰極に液体金属を使用して, 塩化水素ガスをこの陰極中に吹きこんで塩化物および水素を生成せしめ, この塩化物をただちに同じ陰極上で電解して, 陽極から塩素を得ると同時に, 金属を陰極上に回収するという新しい方法を提案し, さらに, 下記のような結果を述べた。

(17) 本方法を, 液体金属として亜鉛を用いた場合について詳細に検討し, 熔融亜鉛と塩化水素との反応, 陰極および陽極の電流-電位特性, 電解槽作動時の電圧収支, 陽極における塩素発生電流効率などのデータから判断して, 工業的規模への発展の可能性を有するとの結論を得た。

(18) 亜鉛と同様, カドミウム, 鉛, スズも, 本方法における陰極として使用し得る。

(19) これら, 種々の液体金属陰極を使用して, それぞれの電流-電位特性をもとめると,



なる反応により生成する塩化物の電解反応を示す第1段の領域と, 金属リチウムの液体金属上への析出反応を示す第2段の領域の, 2段階が観測され, 本方法における場合には, 第1段の領域を増大させることが必要である。

すなわち, 上式で示される反応を促進しなければならない。

(20) 上式で示される反応の反応速度は, 当該反応の標準自由エネルギー変化量に大きく依存し, 変化量が大きいくほど反応速度の増大する傾向がみられる。

(21) 電解槽の目的, 規模に応じて適当な液体金属をえらぶことができる。すなわち, 電流密度を若干犠牲にしても十分採算のとれるような生産規模ならば, 電解電圧の低くてすむスズ, 鉛などを選べばよく, 同一床面積について大電流を得なければならないような場合には, 電解電圧の面を若干譲歩して, 亜鉛, カドミウムなどを選ぶことが賢明であろうと思われる。

(22) 本方法の工業化への第一段階として, 50 A容量のベンチスケール電解槽を試作し,

その作動特性についてくわしく検討した。

最大水素発生速度は 450 ml/min で、これは電解電流 60 A に相当している。

電流-電圧特性は、極間距離の短縮、温度の上昇とともに向上し、極間距離 5 mm 、 560°C での電解に際して、電解電流 50 A で、槽電圧は 6.5 V を示した。

電流効率は、極間距離の短縮、電流密度の減少とともに減少し、電解浴温度 500°C 、極間距離 18 mm 、電解電流 50 A (陽極電流密度 200 A/dm^2) での電解に際して 90% なる値が得られた。

本電解槽は、 50 A での一昼夜連続運転をも含めた、一週間の長期実験においても、なんらの不都合な故障、損傷も生じなかった。

㉓ 塩化水素と液体金属を反応させて金属塩化物と水素とにする部分を、電解装置とは別個に設置して、两部分の間を連通管によって接続する方式の装置を考案、試作して、長時間の連続電解に成功した。また、本方法の今後の進展の方向を指唆するものとして、反応部と電解部とを別々にした型式の電解槽モデルを提案した。

㉔ 第1編で述べた直接法や既存の他方法との比較をしてそれぞれの長短について論じた。

謝

辞

本研究は著者が昭和40年4月京都大学大学院工学研究科博士課程に進学以来、指導教授である吉沢四郎先生のあたたかい御指導と御鞭撻のもとに遂行されたものである。

また、その間、京都大学助教授竹原善一郎先生の御懇切なる御指導をいただいた。

ここに記して深甚の謝意を表する次第である。

本研究の実験遂行には、関東電化工業株式会社の高瀬理三郎専務をはじめとする関係各位、とくに、種々御協力いただいた、岡和吉氏（当時吉沢研究室派遣）の好意あふれる御援助をいただいた。ここに付記して心よりの謝意を表する次第である。

最後に、工業化学教室吉沢研究室の皆様数々の御便宜をあたえていただいたことに対して感謝を捧げる。